

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-320536

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

G03C 1/73  
C07D309/34  
C09B 23/00  
G02B 1/04  
G02F 1/01  
G02F 1/35  
G11B 7/24  
// C07D209/14  
C07D213/36  
C07D215/12  
C07D215/14  
C07D235/14  
C07D263/52  
C07D263/56  
C07D263/60  
C07D263/62  
C07D277/22  
C07D277/60  
C07D277/64  
C07D277/84  
C07D279/08  
C07D293/12  
C07D311/74  
C07D311/78  
C07D311/92  
C07D413/06  
C07D413/06  
C07D417/06  
C07D417/06  
C07D421/06  
C07D495/04  
C07D513/04

(21)Application number : 08-054563

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD  
DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG  
CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1996

(72)Inventor : KASAI TOSHIKI  
KAI MASAKATSU  
UENO ICHIRO  
TANAKA NORIO  
TAKARADA SHIGERU

(30)Priority

Priority number : 07 58414 Priority date : 17.03.1995 Priority country : JP

(54) PHOTORESPONSIVE COMPOSITION CONTAINING POLYMETHINE PIGMENT, OPTICAL ELEMENT USING THE COMPOSITION AND OPTICAL CONTROL METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoresponsive composition exhibiting photoresponsiveness of sufficient magnitude and rate with as low an optical power as possible by incorporating a specified polymethine pigment as the pigment.

CONSTITUTION: This photoresponsive composition responds to a light of specified wavelength and reversibly changes the transmittance and/or refractive index of a light of another wavelength, and a polymethine pigment shown by  $(\phi_1-(CR_1=CR_2)_n-CH=\phi_2)+X^-$  is incorporated as the pigment. In the formula,  $\phi_1$  is a univalent heterocyclic ring residue linked to a methine group with carbon atom, the residue may have a substituent,  $\phi_2$  is a bivalent heterocyclic ring residue linked to the carbon atom and methine chain, the residue may have a substituent, (n) is an integer of 0, 1, 2, or  $\geq 3$ , and  $X^-$  is a counter anion chemically inert to the cationic part of the pigment. Besides, the chemical inertness means that the  $X^-$  does not react chemically with the cationic part of the pigment and electrostatically interacts with the pigment as a mere ion species.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	28.11.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3504423
[Date of registration]	19.12.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical responsibility constituent characterized by containing the poly methine coloring matter which is the optical responsibility constituent to which it sympathizes with the light of specific wavelength and other permeability and/or refractive indexes of light of wavelength are changed reversibly, and is expressed with the following general formula [I] as coloring matter.

$[\text{phi}1-(\text{CR}1=\text{CR}2)\text{n}-\text{CH}=\text{phi}2]+X^- \text{ -- [I]}$

here -- phi 1 the univalent heterocycle residue combined with the methine chain by the carbon atom -- expressing -- this residue -- a substituent -- having -- \*\*\*\* -- phi 2 When the divalent heterocycle residue combined with the methine chain by the carbon atom is expressed, this residue may have the substituent, n is 0, 1, 2, or three or more integers and n is one or more, R1 And R2 When a hydrogen atom, carboxylate residue, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a hydroxy group, an alkoxy group, or the amino group may be expressed, this radical may have a substituent, respectively and n is two or more, R1 And R2 It may be different from each other, respectively, or it may join together mutually, a ring may be formed, and it is X. - An inactive counter anion is chemically expressed to the cation part of the above-mentioned poly methine coloring matter.

[Claim 2] The optical element which is made to dissolve or distribute poly methine coloring matter according to claim 1 in a matrix material, and changes.

[Claim 3] Make into control light light of the wavelength which an optical element according to claim 2 induces, and light in a different wavelength band from this control light is made into signal light. In the optical control approach of performing the signal luminous-intensity modulation and/or luminous-density modulation which the permeability and/or refractive index of said signal light to this optical element are changed reversibly, and penetrate this optical element by irradiating said control light at said optical element Complete respectively said control light and said signal light, and it irradiates to said optical element. And the optical control approach characterized by arranging the optical path of said control light and said signal light, respectively so that the fields where the photon density near each focus of said control light and said signal light is the highest may overlap mutually in said optical element.

[Claim 4] The optical control approach characterized by making said control light and said signal light spread by the same optical path substantially in said optical element in the optical control approach according to claim 3.

[Claim 5] Changing the physical relationship of each focal location and said optical element of said control light and said signal light in the optical control approach according to claim 3 or 4, and/ Or by changing the range which receives the flux of light of said signal light which penetrated said optical element The optical control approach characterized by choosing and taking out both or one of the optical response of the direction where said signal light reinforcement which penetrated said optical element decreases, and the optical responses which the luminous density of said signal light fluctuates by the exposure of said control light.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical element and the optical control approach using a useful optical responsibility constituent and useful it in the field of optoelectronics, such as optical communication and optical information processing, and photonics.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of the optoelectronics which paid its attention to the multiplicity of light , and high density nature for the purpose of ultra high-speed signal transduction and processing , and photonics , researches and developments of the light and the optical control approach which be going to modulate luminous intensity ( amplitude ) or a frequency ( wavelength ) be briskly further using change of the permeability and the refractive index which be cause in the optical element which processed and created the optical material or the optical constituent by irradiate light , without use an electronic circuitry technique . Moreover, when it is going to perform a juxtaposition optical logical operation and an image processing taking advantage of the description of light, as for an optical intensity-distribution change etc., the "space optical modulator" for performing a certain modulation is very important for the cross section of a light beam, and application of light and the optical control approach is expected also here.

[0003] As a phenomenon in which the application to light and the optical control approach is expected, nonlinear optical effects, such as saturable absorption, nonlinear refraction, and a photorefractive effect, and a photochromic phenomenon attract attention widely.

[0004] On the other hand, the phenomenon of newly causing light absorption in the second wavelength band which is different from the first wavelength band, without being accompanied by change of the molecular structure is also known, and the molecule excited with the light of the first wavelength band can call this "excitation state absorption", "induction absorption", or "transient absorption."

[0005] There is the following as an example which tried application of excitation state absorption. For example, at least two kinds of beams of light with which wavelength differs to the solution or solid-state which included the porphyrin system compound and the electron acceptor in JP,53-137884,A are irradiated, and the optical conversion approach that the information which the beam of light of one wavelength has by this exposure is moved to the wavelength of the beam of light of another side is indicated.

[0006] JP,55-100503,A and JP,55-108603,A -- the spectrum between the ground states and excitation states of organic compounds, such as a porphyrin derivative, -- the difference of a spectrum is used and the liquid core mold optical fiber of functionality which chooses propagation light corresponding to a time change of excitation light is indicated.

[0007] The plastic optical fiber which contains in a core organic compounds, such as a porphyrin derivative which has the absorption corresponding to the transition to the triplet state of a high order further from the triplet state excited by light, is indicated by JP,63-89805,A.

[0008] After irradiating the light of the first wavelength and carrying out optical pumping of the molecule to the crystal of cyanine dye, such as KURIPUTO cyanine, the light of the second different wavelength from the first wavelength is irradiated at said molecule, and an optoelectronic device which switches transparency or reflection of the second of the light of wavelength according to the optical-pumping condition by the light of the first wavelength is indicated by JP,63-236013,A.

[0009] The light of the first and the second wavelength is irradiated at the light modulation medium which distributed photoinduced-electron-transfer matter, such as a porphyrin derivative, in the matrix material, and a lightwave signal modulation medium which carries out light modulation using the difference of the absorption spectrum between the excitation states and ground states of a molecule is indicated by JP,64-

73326,A.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the above conventional techniques need the optical power of high density very much in order to cause permeability change or refractive-index change of magnitude which is sufficient for practical use, or they are slow, the present condition is that neither is put in practical use. [ of the response to an optical exposure ]

[0011] This invention is made in view of the above technical problems, and the purpose cancels the fault of the above-mentioned conventional technique, is the lowest possible optical power, and is to offer the optical responsibility constituent in which the optical response of sufficient magnitude and a rate is shown, the optical element using it, and the optical control approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the optical responsibility constituent concerning invention of this application according to claim 1 is an optical responsibility constituent to which it sympathizes with the light of specific wavelength and other permeability and/or refractive indexes of light of wavelength are changed reversibly, and is characterized by containing the poly methine coloring matter expressed with the following general formula [I] as coloring matter.

[0013]

[ $\text{phi}1-(\text{CR}1=\text{CR}2)\text{n}-\text{CH}=\text{phi}2]+X^-$  -- [I]

Here, it is phi 1. The univalent heterocycle residue combined with the methine chain by the carbon atom may be expressed, and this residue may have the substituent.

[0014] phi 2 The divalent heterocycle residue combined with the methine chain by the carbon atom may be expressed, and this residue may have the substituent.

[0015] n is 0, 1, 2, or three or more integers.

[0016] It is R1 when n is one or more. And R2 A hydrogen atom, carboxylate residue, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a hydroxy group, an alkoxy group, or the amino group may be expressed, and this radical may have a substituent, respectively. There is an acetoxy radical etc. as an example of carboxylate residue.

[0017] It is R1 when n is two or more. And R2 It may be different from each other, respectively, or it may join together mutually, and a ring may be formed.

[0018] X - An inactive counter anion is chemically expressed to the cation part of the above-mentioned poly methine coloring matter. The cation part of the above-mentioned poly methine coloring matter which "is chemically inactive" does not react chemically, but means interacting electrostatic as a mere ion kind to it. X - If it carries out, for example A chlorine ion ( $\text{Cl}^-$ ), bromine ion ( $\text{Br}^-$ ), Iodine ion ( $\text{I}^-$ ), par clo RATO ion ( $\text{ClO}_4^-$ ), Tetrafluoro borate ion ( $\text{BF}_4^-$ ), hexa FURUOROHOSU phorate ion ( $\text{PF}_6^-$ ), Sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), a sulfuric-acid hydrogen ion ( $\text{HSO}_4^-$ ), p-toluene sulfonate ion ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ), Benzene sulfonate ion ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ), methane sulfonate ion ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ), Anions, such as trifluoromethane sulfonate ion ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), acetic-acid ion ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), trichloroacetic-acid ion ( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ), or trifluoroacetic acid ion ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), can be mentioned.

[0019] Invention of this application according to claim 2 is an optical element which is made to dissolve or distribute poly methine coloring matter according to claim 1 in a matrix material, and changes.

[0020] The optical control approach concerning invention of this application according to claim 3 Make into control light light of the wavelength which an optical element according to claim 2 induces, and light in a different wavelength band from this control light is made into signal light. In the optical control approach of performing the signal luminous-intensity modulation and/or luminous-density modulation which the permeability and/or refractive index of said signal light to this optical element are changed reversibly, and penetrate this optical element by irradiating said control light at said optical element Complete respectively said control light and said signal light, and it irradiates to said optical element. And it is characterized by arranging the optical path of said control light and said signal light, respectively so that the fields where the photon density near each focus of said control light and said signal light is the highest may overlap mutually in said optical element.

[0021] The optical control approach concerning invention of this application according to claim 4 is characterized by making said control light and said signal light spread by the same optical path substantially in said optical element in the optical control approach according to claim 3.

[0022] The optical control approach concerning invention of this application according to claim 5 Changing the physical relationship of each focal location and said optical element of said control light and said signal light in the optical control approach according to claim 3 or 4, and/ Or by changing the range which receives

the flux of light of said signal light which penetrated said optical element It is characterized by choosing and taking out both or one of the optical response of the direction where said signal light reinforcement which penetrated said optical element decreases, and the optical responses which the luminous density of said signal light fluctuates by the exposure of said control light.

[0023] A well-known thing can be used as poly methine coloring matter expressed with the aforementioned general formula [I] used by [poly methine coloring matter] this invention.

[0024] It illustrates from drawing 1 to drawing 20 by making the example of said poly methine coloring matter into a chemical formula. In addition, although the anion part of these coloring matter illustrated the case of iodine ion (I<sup>-</sup>) Iodine ion A chlorine ion (Cl<sup>-</sup>), bromine ion (Br<sup>-</sup>), Par clo RATO ion (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), tetrafluoro borate ion (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), Hexafluorophosphate ion (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), sulfate ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), A sulfuric-acid hydrogen ion (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), p-toluene sulfonate ion (CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Benzene sulfonate ion (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), methane sulfonate ion (CH<sub>3</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Trifluoromethane sulfonate ion (CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), acetic-acid ion (CH<sub>3</sub> COO<sup>-</sup>), The thing replaced with various anions, such as trichloroacetic-acid ion (CCl<sub>3</sub> COO<sup>-</sup>) or trifluoroacetic acid ion (CF<sub>3</sub> COO<sup>-</sup>), can also be used.

[0025] Moreover, two or more kinds of anions may be intermingled.

[0026] Furthermore, even if an anion part combines with poly methine coloring matter as a substituent and forms inner salt in the form of carboxylic-acid residue or sulfonic-acid residue, you may combine with the organic macromolecule system matrix material.

[0027] In this invention, it is independent about these coloring matter, or two or more kinds can be mixed and used.

[0028] The matrix material which can be used with the optical responsibility constituent of [matrix material] this invention can use the thing of arbitration, if satisfied with the wavelength field of the light used with the optical control system of (1) this invention of the conditions that permeability is high, that the coloring matter used by (2) this inventions can be dissolved or distributed with sufficient stability, and that the gestalt as (3) optical elements can be kept good [ stability ].

[0029] As a matrix material of an inorganic system, the low-melting-glass ingredient created with the so-called sol gel process can be used.

[0030] For example, various organic polymeric materials can be used as an organic system matrix material. As the example, polystyrene, Pori (alpha methyl styrene), The poly indene, Pori (4-methyl-1-pentene), polyvinyl pyridine, A polyvinyl formal, a polyvinyl acetal, a polyvinyl butyral, Polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Polyvinyl methyl ether, polyvinyl ethyl ether, polyvinyl benzyl ether, A polyvinyl methyl ketone, Pori (N-vinylcarbazole), poly(N-vinylpyrrolidone), Polymethylacrylate, polyacrylic acid ethyl, polyacrylic acid, a polyacrylonitrile, A polymethyl methacrylate, polymethacrylic acid ethyl, polymethacrylic acid butyl, Polymethacrylic acid benzyl, polymethacrylic acid cyclohexyl, polymethacrylic acid, A polymethacrylic acid amide, the poly methacrylonitrile, the poly acetaldehyde, The poly trichloroacetic aldehyde, polyethylene oxide, polypropylene oxide, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polycarbonates (bisphenols + carbonic acid) Pori (diethylene-glycol bisallyl carbonate), 6-nylon, 6 and 6-nylon, 12-nylon, 6, 12-nylon, Pori aspartic-acid ethyl, Polyglutamic acid ethyl, the poly lysine, proline, Pori (gamma-benzyl-L-glutamate), Methyl cellulose, ethyl cellulose, benzyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, an acetyl cellulose, cellulose triacetate, Cel low SUTORI butyrate, alkyd resin (phthalic anhydride + glycerol), Fatty-acid modified alkyd resin (fatty-acid + phthalic anhydride + glycerol), an unsaturated polyester resin (maleic-anhydride + phthalic anhydride + propylene glycol), An epoxy resin (bisphenols + epichlorohydrin), polyurethane resin, Organic polysilane, such as resin, such as phenol resin, a urea-resin, melamine resin, xylene resin, a toluene resin, and guanamine resin, and Pori (phenyl methylsilane), the organic poly germane, and these copolymerization and copolycondensation objects are mentioned. Moreover, a carbon disulfide, carbon tetrafluoride, ethylbenzene, perfluoro benzene, a perfluoro cyclohexane, or trimethylchlorosilane can use in usual the high molecular compound which carried out the plasma polymerization of the compound without polymerization nature, and obtained it.

[0031] Furthermore, what it combines as a copolymerization monomeric unit together as a bridge formation radical, and combined the residue of said coloring matter as a polymerization initiation end as a side chain of a monomeric unit can also be used for these organic high molecular compounds as a matrix material.

[0032] [the dissolution of the coloring matter to the inside of a MATORIKKUSSU ingredient, or distribution] -- in order to dissolve or distribute said coloring matter into these MATORIKKUSSU ingredients, a well-known approach is usable. For example, after dissolving (1) coloring matter and a matrix material into a common solvent and mixing, How to form a matrix material, since coloring matter is

dissolved or distributed to the raw material solution of the inorganic system matrix material manufactured with the approach of evaporating a solvent and removing, and (2) sol gel processes, (3) A solvent is used into the monomer of an organic macromolecule system matrix material if needed. Since coloring matter is dissolved or distributed, this monomer A polymerization thru/or the approach of making carry out a polycondensation and forming a matrix material, Or (4) coloring matter and the solution which dissolved the organic macromolecule system matrix material into the common solvent After both coloring matter and a thermoplastic organic macromolecule system matrix material trickle into an insoluble solvent, it carries out produced precipitate a \*\* exception and dries, the approach of heating and melting processing it etc. can be used suitably.

[0033] Although it is known that the special meeting object which is made to condense a coloring matter molecule and is called "H meeting object", "J meeting object", etc. with devising the combination and the processing approach of coloring matter and a matrix material can be made to form, the coloring matter molecule in a matrix material may be used on the conditions which form such a state of aggregation or a meeting condition.

[0034] When a matrix material is hydrophilic resin, what sulfonated the coloring matter illustrated previously and was solubilized in water can also be used.

[0035] In the range which does not cause trouble to the function, the optical responsibility constituent used by this invention may contain an anti-oxidant well-known as an accessory constituent, an ultraviolet ray absorbent, a singlet oxygen quencher, or a distributed assistant in order to raise workability or to raise the stability and endurance as an optical element.

[0036] Suitable combination can be selected and used for the optical responsibility constituent used by the optical control approach of [setting of optical responsibility constituent, signal light, and control light] this invention, the wavelength band of signal light, and the wavelength band of control light according to the purpose of use. As a concrete configuration procedure, according to the purpose of use, the wavelength or the wavelength band of signal light is determined first, and there is the approach of selecting the combination of the wavelength of the optimal optical responsibility constituent for controlling this and control light, for example. Contrary to this approach, after determining the combination of the wavelength of signal light and control light according to the purpose of use, there is also the approach of selecting the optical responsibility constituent suitable for this combination.

[0037] About the optical path length of the signal light which spreads the inside of the presentation of the optical responsibility constituent used by this invention, and the optical element which consists of said optical responsibility constituent, and control light, these combination can be set up on the basis of the permeability of the control light which penetrates an optical element, and signal light. For example, after determining first the concentration of the component which absorbs control light and/or signal light among the presentations of an optical responsibility constituent, the optical path length of the signal light which spreads the inside of an optical element so that the permeability of the control light which penetrates an optical element, and signal light may become a specific value, and control light can be set up. Contrary to this, after setting the optical path length as a specific value if needed on an equipment design, the presentation of an optical responsibility constituent can also be adjusted so that the permeability of the control light which penetrates an optical element, and signal light may become a specific value.

[0038] The value of the permeability of the control light which penetrates an optical element, and signal light with it is as being shown below, respectively. [ optimal / although [permeability] this invention is setting to one of the purposes to offer the optical control approach which pulls out the optical response of magnitude sufficient by the lowest possible optical power and a rate from the optical element of optical responsibility / in order to attain this purpose ]

[0039] By the optical responsibility constituent concerning this invention, the optical element, and the optical control approach, performing control of the concentration of the light absorption component in an optical responsibility constituent and an existence condition and/or a setup of the optical path length so that the permeability of the control light which spreads an optical element may become 40% or less still more preferably 60% or less preferably 90% or less is recommended.

[0040] By the optical responsibility constituent concerning this invention, the optical element, and the optical control approach In the condition of not irradiating control light when it is going to use the optical response of the direction where the permeability of signal light decreases by the exposure of control light Performing control of the concentration of the light absorption component in an optical responsibility constituent and an existence condition and/or a setup of the optical path length so that the permeability of the signal light which spreads an optical element may become 90% or more still more preferably 60% or

more more preferably 40% or more 10% or more is recommended.

[0041] By the optical responsibility constituent concerning this invention, the optical element, and the optical control approach In the condition of not irradiating control light when it is going to use the optical response of the direction where the permeability of signal light increases by the exposure of control light Performing control of the concentration of the light absorption component in an optical responsibility constituent and an existence condition and/or a setup of the optical path length so that the permeability of the signal light which spreads an optical element may become 40% or less still more preferably 50% or less more preferably 70% or less 90% or less is recommended.

[0042] The gestalt of the optical element of the gestalt of an optical element and [creation] this invention can be suitably chosen from the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of a thin film, a thick film, tabular, the letter of a block, cylindrical, a semicircle column, and the square pole, and the triangle pole, and a convex lens, and a concave lens, and a micro-lens array, and a fiber, the shape of a micro channel array, an optical waveguide mold, etc.

[0043] The creation approach of the optical element of this invention is selected by arbitration according to the gestalt of an optical element, and the class of optical response constituent to be used, and a well-known approach can be used for it.

[0044] For example, what is necessary is to carry out coating of the solution which dissolved coloring matter and a matrix material for example, on a glass plate by coating methods, such as the applying method, the blade coat method, the roll coat method, a spin coat method, a dipping method, and a spray method, or just to print by print processes, such as the Taira version, letterpress, an intaglio, a mimeograph, a screen, and an imprint, when creating a thin film-like optical element. In this case, the inorganic system matrix material creation approach by the sol gel process can also be used.

[0045] When an organic macromolecule system matrix material is thermoplasticity, even if it uses hot pressing (JP,4-99609,A public relations) and the extending method, the membrane type optical element of the shape of the shape of a thin film and a thick film can be created.

[0046] When creating the optical element of the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of tabular, the letter of a block, cylindrical, a semicircle column, and the square pole, and the triangle pole, and a convex lens, and a concave lens, and a micro-lens array, coloring matter can be cast by the casting method or the reaction injection mold method using what was dissolved or distributed to the raw material monomer of an organic macromolecule system matrix material. Moreover, when using a thermoplastic organic macromolecule system matrix material, since heating melting of the pellet or powder which dissolved or distributed coloring matter is carried out, you may process it by the injection-molding method.

[0047] A fiber-like optical element for example, [ whether the thing which made the raw material monomer of an organic macromolecule system matrix material dissolve or distribute coloring matter is slushed into (1) glass capillary tube tubing, and ] Or the cylinder (the so-called preforming) of the thermoplastic organic macromolecule system matrix material which dissolves or distributed the approach of carrying out the polymerization of what was sucked up by capillarity, and (2) coloring matter is heated to temperature higher than glass transition temperature. After extending in the shape of yarn, it can create by the approach of cooling etc.

[0048] After bundling and heat-treating many optical elements of the shape of a fiber created as mentioned above, by slicing to a thin film integrated circuit or tabular, the optical element of a micro channel array mold can also be created.

[0049] The optical element of a waveguide mold can be created by the approach of etching the approach of carrying out a polymerization, or the thin film-like optical element formed on the substrate, and forming a "core" pattern, after slushing the thing which made the raw material monomer of an organic macromolecule system matrix material dissolve or distribute coloring matter into the slot created on the substrate, and subsequently forming a "clad" by the matrix material which does not contain coloring matter.

[0050] The optical control approach of [optical equipment using optical element concerning this invention] this invention Control light is irradiated at the optical element which consists of said optical responsibility constituent. In the optical control approach of performing said signal luminous-intensity modulation and/or luminous-density modulation which penetrate said optical element by changing reversibly the permeability and/or refractive index of signal light in a different wavelength band from said control light Complete respectively said control light and said signal light, and it irradiates to said optical element. And the thing for which the optical path of said control light and said signal light is arranged, respectively so that the fields where the photon density near each focus of said control light and said signal light is the highest may overlap mutually in said optical element, Or it is characterized by making said control light and said signal



light spread by the same optical path substantially in said optical element. Therefore, the optical equipment using the optical element concerning this invention must have the composition that this description can fully be demonstrated.

[0051]

[Embodiment of the Invention] As a configuration of the optical equipment for using the optical element of this invention, the following configurations can be mentioned, for example.

[0052] (1) The equipment configuration which carries out incidence to an optical element after adjusting so that two optical axis, control light and signal light, of a light beam may be arranged and it may pass along the same optical path before carrying out incidence to an optical element as shown in drawing 21 or drawing 22. This is a configuration independent of the gestalt of an optical element.

[0053] (2) The equipment configuration to which incidence of signal light and the control light is carried out to one optical-fiber mold optical element as shown in drawing 22.

[0054] (3) The equipment configuration adjusted so that the optical path of the control light irradiated by the optical element of gestalten, such as the shape of the shape of the shape of the shape of a thin film, a thick film, tabular, the letter of a block, cylindrical, a semicircle column, and the square pole and the triangle pole and a convex lens and a concave lens and a micro-lens array, and signal light may cross inside an optical element, as shown in drawing 23.

[0055] (4) The equipment configuration to which incidence of the control light is perpendicularly carried out to the flat-surface optical waveguide mold optical element which signal light passes as shown in drawing 24.

[0056] (5) The equipment configuration using the optical waveguide mold optical element of a Y character mold configuration with which two optical paths which signal light and control light spread respectively are mixed by one on the way.

[0057] (6) An equipment configuration which carries out incidence respectively so that the inside of the film may be reflected multiply for control light and signal light on the membrane type optical element pinched by the mirror plane.

[0058] As an optical equipment configuration which can be used in case the optical control approach which starts this invention among the above-mentioned equipment is enforced, especially the equipment illustrated to drawing 21 or drawing 22 is suitable.

[0059] The optical equipment illustrated by drawing 21 as a block diagram uses an oscilloscope 100 as a component at the light source 1 of control light, the light source 2 of signal light, ND filter 3, a shutter 4, the transfective mirror 5, the photomixing machine 6, a condenser lens 7, the membrane type optical element 8, the light-receiving lens 9, the wavelength selection transparency filter 20, optical detectors 11 and 22, and a list. Among these optical elements or an optic, the light source 1 of control light, the light source 2 of signal light, the photomixing machine 6, a condenser lens 7, the membrane type optical element 8, the light-receiving lens 9, and the wavelength selection transparency filter 20 are indispensable equipment configuration elements, in order to enforce the optical control approach of this invention.

[0060] In addition, ND filter 3, a shutter 4, and the transfective mirror 5 are formed if needed. Moreover, an oscilloscope 100 is used for an optical detector 11 and 22 lists as an electronic instrument for checking actuation of optical control if needed, although it is unnecessary in order to enforce the optical control approach of this invention.

[0061] The equipment configuration as which the functional configuration was illustrated by the block diagram of drawing 22 consists of the same component as the optical equipment of drawing 21 except fiber mold optical element 12 used instead of the membrane type optical element 8 of drawing 21.

[0062] Next, explanation of the description of each component and actuation uses laser equipment for the light source 1 of control light suitably first. The oscillation wavelength and output are suitably chosen according to the wavelength of the target signal [ approach / of this invention / optical / control ] light, and the response characteristic of an optical responsibility constituent to be used. There is especially no limit about the method of laser oscillation, and the thing of the format of arbitration can be used according to an oscillation wavelength band, an output, economical efficiency, etc. Moreover, after carrying out wavelength conversion of the light of the laser light source by the nonlinear optical element, you may use it.

Specifically, solid state laser, such as gas laser, such as an Ar ion laser (oscillation wavelength 457.9 thru/or 514.5nm) and a helium neon laser (633nm), ruby laser, and Nd:YAG laser, dye laser, semiconductor laser, etc. can be used suitably.

[0063] Not only the coherent light from the laser light source but non-coherent light can also be used for the light source 2 of signal light. Moreover, by the light filter or the monochromator, continuous spectrum light

from a tungsten filament lamp besides [ which gives the homogeneous light of laser equipment, light emitting diode the neon discharge tube, etc. ] the light source, a metal halide lamp, the xenon discharge tube, etc. may be monochrome-ized, and may be used.

[0064] As stated previously, according to the purpose of use, suitable combination is selected as these combination, and the optical responsibility constituent used by the optical control approach of this invention, the wavelength band of signal light, and the wavelength band of control light are used. For example, about the optical element which consists of the optical responsibility constituent of a permeability spectrum as shown in drawing 26 , a helium neon laser with an oscillation wavelength of 633nm can be chosen as the light source 2 of signal light as the light source 1 of semiconductor laser with an oscillation wavelength of 694nm and control light, and it can use combining these.

[0065] Although ND filter 3 is not necessarily required, in order to avoid that the laser light of power high beyond the need carries out incidence to the optic which constitutes equipment, or an optical element, or since the optical reinforcement of control light is fluctuated in examining the optical response engine performance of the optical element of this invention, it is useful.

[0066] A shutter 4 is not an equipment configuration element indispensable when it is used in order to blink this in the shape of a pulse, and enforcing the optical control approach of this invention, when continuous wave laser is used as a control light. That is, the light source 1 of control light is the laser which carries out a pulse oscillation, and when it is the light source of the format which can control the pulse width and oscillation spacing, or when using the laser light by which pulse modulation was beforehand carried out with the suitable means as the light source 1, it is not necessary to form a shutter 4.

[0067] When using a shutter 4, the actuation rate of the shutter itself is taken into consideration, the thing of arbitration can be used as the format, for example, an optical chopper and mechanical shutter, a liquid crystal shutter, an optical Kerr effect shutter, a pockels cell, etc. can be used, choosing them timely.

[0068] In case the transfective mirror 5 examines the property of the optical element of this invention, and an operation of the optical control approach, it can be used in order to always estimate the optical reinforcement of control light, and optical split ratio can set it as arbitration.

[0069] Photodetectors 11 and 22 are used in order to detect electrically the optical element of this invention, and the situation of change of the optical reinforcement by the optical control approach and to verify them, and in order to examine the function of the optical element of this invention. The format of photodetectors 11 and 22 is arbitrary, it can be chosen suitably, and it can use [ the speed of response of the detector itself can be taken into consideration ] it, for example, can use a photo-multiplier, a photodiode, a photo transistor, etc.

[0070] It can act to the others and the A-D converter which are an oscilloscope 100 etc. as the monitor of the light-receiving signal of said photodetectors 11 and 22 also with the combination (not shown) of a computer.

[0071] The photomixing machine 6 is one of the important equipment configuration elements, in order to use in order to adjust so that the optical path which spreads the inside of said optical element and goes may become the same with control light and signal light, and to enforce the optical control approach of this invention by equipment configuration like drawing 21 . As a photomixing machine 6, either a polarization beam splitter an unpolarized light beam splitter or a dichroic mirror can be used, and it can be set as arbitration also about optical split ratio.

[0072] A condenser lens 7 is for completing the signal light and control light which were adjusted as a convergence means common to signal light and control light so that an optical path might become the same, and irradiating to said optical element, and in case it enforces the optical control approach of this invention by equipment configuration like drawing 21 , it is one of the important equipment configuration elements. About the specification of the focal distance of a condenser lens, numerical aperture, an F value, a lens configuration, a lens surface coat, etc., the thing of arbitration can be used suitably.

[0073] It converges and the light-receiving lens 9 is irradiated to an optical element 8, it is a means for returning the signal light and control light which have been penetrated to a collimated beam or a convergence beam, and if it suits this purpose, the lens of the specification of arbitration can be used for it. Moreover, in order to attain this purpose, a concave mirror can also be used instead of a lens.

[0074] The wavelength selection transparency filter 20 is one of the indispensable equipment configuration elements, in order to enforce the optical control approach of this invention by equipment configuration like drawing 21 , and it is used as one of the means for taking out only signal light from the signal light and control light which have spread the same optical path in said optical element.

[0075] As a means for separating the signal light and control light from which wavelength differs, prism, a

diffraction grating, etc. can be used for others.

[0076] As a wavelength selection transparency filter 20 used by the equipment configuration of drawing 21, the light of the wavelength band of control light is intercepted completely, and on the other hand, if it is the wavelength selection transparency filter which can penetrate the light of the wavelength band of signal light efficiently, the thing of well-known arbitration can be used. For example, plastics and glass which were colored with coloring matter, the glass which prepared the dielectric multilayer vacuum evaporation film in the front face can be used.

[0077] In the optical equipment of drawing 21 which consists of the above components, by adjusting permeability, the light beam of the control light by which outgoing radiation was carried out from the light source 1 passes ND filter 3 for adjusting transmitted light reinforcement, passes the shutter 4 for subsequently to blinking control light in the shape of a pulse, and is divided by the transfective mirror 5.

[0078] The control light divided and penetrated in the transfective mirror 5 is received by the photodetector 11. Here, if putting out lights and the light source 1 are turned on for the light source 2, the relation between the optical reinforcement in the light beam exposure location to an optical element 8 and the signal strength of a photodetector 11 is beforehand measured in the condition of having opened the shutter 4 wide and the calibration curve is created, it will become possible to always estimate the optical reinforcement of the control light which carries out incidence to an optical element 8 from the signal strength of a photodetector 11.

[0079] The control light reflected in the transfective mirror 5 passes along the photomixing machine 6 and a condenser lens 7, and convergent radiotherapy is carried out to an optical element 8. After the light beam of the control light which passed the membrane type optical element 8 passes the light-receiving lens 9, it is intercepted with the wavelength selection transparency filter 20.

[0080] It is mixed so that the light beam of the signal light by which outgoing radiation was carried out from the light source 2 may spread the same optical path as control light with the aforementioned photomixing vessel 6, it goes via a condenser lens 7, the membrane type optical element 8 completes and irradiates, and after the light which passed the component penetrates the light-receiving lens 9 and the wavelength selection transparency filter 20, it is received with a photodetector 22.

[0081] Next, the optical path of the control light irradiated by the optical element of gestalten, such as the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of a thin film, a thick film, tabular, the letter of a block, cylindrical, a semicircle column, and the square pole and the triangle pole and a convex lens and a concave lens and a micro-lens array, and signal light illustrates to drawing 23 about the case where the membrane type optical element 8 is used, in the equipment configuration adjusted so that it may cross inside an optical element.

[0082] The light beam of the control light by which outgoing radiation was carried out from the light source 1 here After passing ND filter 3 and a shutter 4, it is reflected and condensed with a concave mirror 14, and irradiates to the membrane type optical element 8. On the other hand, it is condensed with a condenser lens 7 and the light beam of the signal light by which outgoing radiation was carried out from the light source 2 is irradiated to the membrane type optical element 8, and these two light beams are adjusted so that it may cross on the intersection 15 of the membrane type optical element 8 interior. Furthermore, the fields where the photon density near each focus of said control light and said signal light is the highest can overlap mutually in said optical element by setting at an intersection 15, and adjusting so that the focus of the control light reflected and condensed with the concave mirror 14 and the focus of the signal light condensed with the condenser lens 7 may be in agreement.

[0083] After the light beam of control light penetrates the membrane type optical element 8, and it passes the light-receiving lens 19 and the wavelength selection transparency filter 10, it is received by the photodetector 11. While the wavelength selection transparency filter 10 covers completely the signal light scattered about from an optical element 8, it is a filter of the wavelength selection transparency property that control light is made to penetrate efficiently. By this, the firm measurement of the optical reinforcement of the control light which has penetrated the optical element 8 can be carried out.

[0084] After penetrating the membrane type optical element 8 and the light beam of signal light penetrates the light-receiving lens 9 and the wavelength selection transparency filter 20, it is received with a photodetector 22. While the wavelength selection transparency filter 20 covers completely the control light scattered about from an optical element 8, it is a filter of the wavelength selection transparency property that signal light is made to penetrate efficiently.

[0085] Next, the functional configuration of the equipment to which incidence of the control light is perpendicularly carried out to the flat-surface optical waveguide mold optical element 17 which signal light

passes is illustrated to drawing 24.

[0086] In drawing 24, it is condensed with a condenser lens 7, and the light beam of the signal light by which outgoing radiation was carried out from the light source 2 is irradiated to prism 13, and is led to the flat-surface waveguide mold optical element 17. On the other hand, after the light beam of the control light by which outgoing radiation was carried out from the light source 1 passes ND filter 3 and a shutter 4, it is reflected and condensed with a concave mirror 14, and it is irradiated to the light transmission part of the flat-surface optical waveguide mold optical element 17. Two light beams, signal light and control light, are adjusted so that it may cross on the intersection 15 of the optical waveguide mold optical element 17 interior. Furthermore, it is adjusted so that an intersection 15 and the focus of the control light reflected and condensed with the concave mirror 14 may be in agreement.

[0087] After the light beam of control light penetrates an optical element 17 perpendicularly, and it passes the light-receiving lens 19 and the wavelength selection transparency filter 10, it is received by the photodetector 11. While the wavelength selection transparency filter 10 covers completely the signal light scattered about from an optical element 17, it is a filter of a wavelength selection transparency property which penetrates control light efficiently. By this, the firm measurement of the optical reinforcement of the control light which penetrated the optical element 17 can be carried out.

[0088] After passing the optical waveguide mold optical element 17 and the light beam of signal light penetrates prism 18, the light-receiving lens 9, and the wavelength selection transparency filter 20, it is received with a photodetector 22. While the wavelength selection transparency filter 20 covers completely the control light which carries out outgoing radiation by dispersion from an optical element 17, it is a filter of a wavelength selection transparency property which penetrates signal light efficiently.

[0089] The poly methine coloring matter expressed with the aforementioned general formula [I] used by the optical responsibility constituent and optical element of this invention demonstrates the light absorption property suitable for especially the optical control approach of having used excitation state absorption.

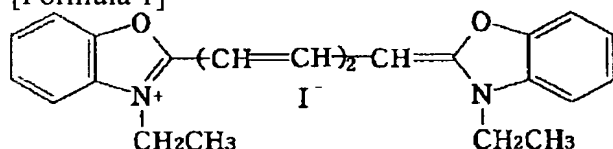
[0090] Therefore, by the optical control approach of this invention, complete control light and signal light, and when the control light and signal light which it converged make the same optical path in an optical element spread It becomes possible to raise remarkably the interaction effectiveness of the photon of said coloring matter molecule of the excitation state in the optical element which consists of an optical responsibility constituent, control light, and signal light. Consequently, it becomes possible to pull out the optical response of sufficient magnitude and a rate from the optical element of optical responsibility by low optical power compared with the former.

[0091]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained in more detail.

[0092] [an example 1] -- \*\*\*\* of the chemical structure expressed with the following chemical formula --

[Formula 1]



3, 3'-diethyl OKISA dicarbocyanine iodide (trivial name DODCI):23.0mg, and polymethacrylic-acid 2-hydroxypropyl: After carrying out precipitate (coloring matter and mixture of a polymer) which deposited in addition the \*\* exception and washing by n-hexane, having dissolved 1977.0 mg in acetone:200ml, and stirring into n-hexane:300ml, it dried under reduced pressure and ground.

[0093] Heating was continued for the mixed powder of the coloring matter and the polymer which were obtained for two days at 100 degrees C under the ultra-high vacuum of less than 10 - 5Pa, volatile components, such as a residual solvent, were removed completely, and the powder of an optical responsibility constituent was obtained. 20mg of this powder was inserted between slide glass (1.150mm in 25mmx76mmx thickness), and cover glass (0.150mm in 18mmx18mmx thickness), it heated at 150 degrees C under the vacuum, and the film (50 micrometers of thickness) of coloring matter/polymer was created between slide glass/cover glass using the approach (vacuum hot pressing) of sticking the glass plate of two sheets by pressure. In addition, the coloring matter concentration in coloring matter / polymer film is 2.5x10 to 2 mol/l., when the consistency of coloring matter / polymer mixture is calculated as 1.06.

[0094] The permeability spectrum of the membrane type optical element created as mentioned above is shown in drawing 26.

[0095] The permeability of this film was 90.5% on the wavelength (694nm) of signal light 38.0% in the

wavelength (633nm) of control light.

[0096] It adjusted and the focal location of the condenser lens 7 of the optical equipment of a configuration of having illustrated this membrane type optical element to drawing 21 was equipped so that the core of said coloring matter / polymer film might come. Semiconductor laser (Gaussian beam with a beam diameter of 8mm which operated the shape of beam orthopedically optically the oscillation wavelength of 694nm and the continuous-oscillation output of 3mW) was used as the light source 1 of control light as the light source 2 of helium-Ne laser (Gaussian beam with an oscillation wavelength [ of 633nm ], and a beam diameter of 1mm), and signal light. In addition, in this example, the power of the control light which carries out incidence to the membrane type optical element 8 was adjusted in 0.5mW thru/or 25mW by ND filter 3. A mechanical shutter (operating time 80 ms) or the Pockels cell (2 microseconds of operating time) was used as a shutter 4. As a condenser lens 7 and a light-receiving lens 9, the objective lens for microscopes of the focal distance of 5mm and numerical aperture 0.65 was used.

[0097] It experimented in optical control using the optical equipment of drawing 21 , and a change on the strength [ optical ] as shown in drawing 25 was observed. The detail is as stating below.

[0098] First, the light beam of control light and the light beam of signal light adjusted the optical path from each light source, the photomixing machine 6, and the condenser lens 7 so that a focus might be connected with the same field of the membrane type optical element 8 interior. Subsequently, in order to check the function of the wavelength selection filter 20, it checked that turn on the light source 1, and open and close a shutter 4, and a response did not arise at all in a photodetector 22 where the light source 2 is switched off.

[0099] Where a shutter 4 is closed, the light source 1 of control light is turned on, and subsequently it is time of day t1. When it set, the light source 2 was turned on and signal light was irradiated to the optical element 8, the signal strength of a photodetector 22 increased from level C to level A.

[0100] Time of day t2 It set and the shutter 4 was opened wide, and when control light was irradiated to the same optical path as the signal light of the optical element 8 interior having spread, the signal strength of a photodetector 22 decreased from level A to level B. The response time of this change was less than 2 microseconds.

[0101] Time of day t3 When it set, the shutter 4 was closed and the control light exposure to an optical element was stopped, the signal strength of a photodetector 22 returned to level A from level B. The response time of this change was less than 3 microseconds.

[0102] Time of day t4 It sets, a shutter 4 is opened wide and, subsequently it is time of day t5. When set and closed, the signal strength of a photodetector 22 decreased from level A to level B, and, subsequently returned to level A.

[0103] Time of day t6 When it set and the light source 2 was switched off, the output of a photodetector 22 declined and returned to level C.

[0104] When were collected above and time amount change of the optical reinforcement expressed with a wave as shows control light (incidence power 0.5mW thru/or 25mW) to 111 of drawing 25 was given and irradiated to the membrane type optical element 8, the output wave of the photodetector 22 in which it acts as the monitor of the optical reinforcement of signal light, and it is shown changed reversibly corresponding to time amount change of the optical reinforcement of control light, as shown in 222 of drawing 25 . That is, in other words, it was checked controlling transparency of signal light by increase and decrease or intermittence of control light of optical reinforcement, controlling light by light (light and optical control), or that light can be modulated with light (light and light modulation).

[0105] In addition, value deltaT [unit %] defined below using the output levels A, B, and C of the aforementioned photodetector 22 can compare quantitatively extent of change of the optical reinforcement of the signal light corresponding to intermittence of the light of control.

[0106]

[Equation 1]  $\text{deltaT} = 100[(A-B)/(A-C)]$

The output level of the photodetector 22 when the output level of the photodetector 22 at the time of turning on the light source 2 of signal light here after A had intercepted control light, and B irradiate signal light and control light at coincidence, and C are the output levels of the photodetector 22 in the condition of having switched off the light source 2 of signal light. For example, when an optical response is max, level B becomes the same as that of level C, and deltaT becomes 100% of maximums. On the other hand, when an optical response is not detected, level B becomes the same as that of level A, and deltaT becomes 0% of minimum values.

[0107] When the control light incidence power to the membrane type optical element 8 was changed in 3.0 to 24mW and the size of optical response deltaT was compared, a result which is hung up over Table 1 was

obtained.

[0108]

[Table 1]

制御光 (633nm) 入射パワー／mW	信号光 (694nm) 光応答ΔT／%
3.0	27
5.0	36
10.0	57
15.0	71
20.0	79
24.0	83

That is, even when the incidence power from the light source 1 to an optical element was a comparatively small value of 5.0mW, it turned out that the optical, comparatively big response of  $\Delta T=36\%$  is given.

[0109] [Example 1 of a comparison] Although crystallization was tried with the zone melting method or the Bridgman method about the coloring matter: 3 and 3'-diethyl OKISA dicarbocyanine iodide (DODCI) which referred to the example of JP,63-236013,A and was used in the example 1, since this coloring matter pyrolyzed rapidly to melting and coincidence, it was difficult to carry out. Measurement of the temperature from which coloring matter starts a pyrolysis In addition, a sample heating rate, a measurement ambient atmosphere, Although it is not easy to calculate an absolute value in order to be influenced of the hysteresis of a sample etc. Under nitrogen-gas-atmosphere mind, when differential thermogravimetric analysis was performed with the programming rate of 10 degrees C/m and it measured, without adding a hand especially about the commercial item of an exciton company, when about 210 degrees C was exceeded, weight reduction began to take place, and it turned out that a rapid decomposition peak is greeted at about 230 degrees C.

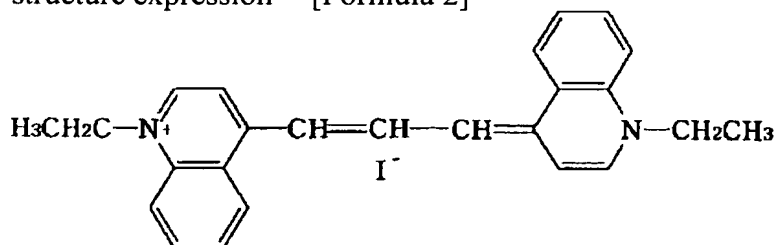
[0110] On the other hand, as indicated in the example 1, it becomes possible to process it to an optical element at temperature far lower than the pyrolysis temperature of coloring matter by using the optical response ingredient which dissolves or distributed coloring matter into the suitable matrix material.

[0111] [Example 2 of a comparison] Not using coloring matter, only polymethacrylic acid 2-hydroxypropyl was used, and also the matrix material independent thin film (50 micrometers of thickness) was created like the example 1.

[0112] Although the evaluation trial of an optical response was performed like the example 1 about this thin film, even if intermittent in the light of the wavelength band (633nm) of control light, the optical reinforcement of the wavelength band (694nm) of signal light did not change at all. That is, in a matrix material independent, an optical response is not observed at all.

[0113] The optical response of be [ it / a thing resulting from existence of the aforementioned coloring matter ] observed in the example 1 so that clearly from this example of a comparison is clear.

[0114] [an example 2] -- instead of [ of coloring matter given in an example 1 ] -- \*\*\*\* of the following structure expression -- [Formula 2]



The 1[ 1 and ]'-diethyl -4, 4'-kino carbocyanine iodide (trivial-name KURIPUTO cyanine):9.1mg, and

polymethacrylic-acid 2-hydroxypropyl: 1990.9 mg was used, and also the membrane type optical element (30 micrometers of thickness of coloring matter / resin part) of an example 2 was manufactured like the example 1. In addition, the coloring matter concentration in coloring matter / polymer film is  $1.0 \times 10$  to 2 mol/l., when the consistency of coloring matter / polymer mixture is calculated as 1.06.

[0115] The permeability spectrum of this membrane type optical element is shown in drawing 27.

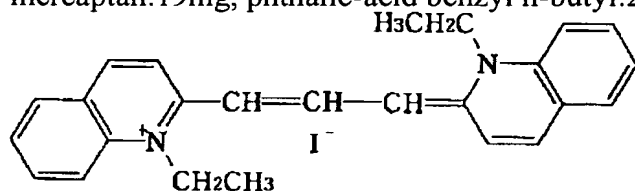
[0116] The permeability of this film was 88.2% on the wavelength (830nm) of signal light 0.15% in the wavelength (694nm) of control light.

[0117] Subsequently, using arrangement of optical equipment which is illustrated to drawing 21, the oscillation wavelength of 830nm and semiconductor laser with an output of 5mW were used as the light source 1 of control light, respectively as the light source 2 of the oscillation wavelength of 694nm, semiconductor laser with an output of 5mW, and signal light, and also the optical response of the membrane type optical element of an example 2 was examined like the example 1.

[0118] Consequently, magnitude  $\Delta T$  of an optical response with a wavelength [ of signal light ] of 830nm was 75% at the time of optical incidence power 5mW of control light (694nm). Moreover, the speed of response was less than 2.7 microseconds.

[0119] [Example 3 of a comparison] Although crystallization was tried with the zone melting method or the Bridgman method about the coloring matter: KURIPUTO cyanine which referred to the example of JP,63-236013,A and was used in the example 2, since this coloring matter pyrolyzed rapidly to melting and coincidence, it was difficult to carry out. Measurement of the temperature from which coloring matter starts a pyrolysis In addition, a sample heating rate, a measurement ambient atmosphere, Although it is not easy to calculate an absolute value in order to be influenced of the hysteresis of a sample etc. the place which performed differential thermogravimetric analysis with the programming rate of 10 degrees C/m under nitrogen-gas-atmosphere mind -- Tokyo -- when it measured without adding a hand especially about the commercial item of formation, it turned out that weight reduction begins to take place when about 200 degrees C is exceeded, and rapid decomposition is caused at about 250 degrees C.

[0120] [Example 3] It referred to the approach indicated by JP,5-275789,A, and the optical element of a plastic optical fiber mold was manufactured as follows. That is, methyl-methacrylate: 27g, benzoyl-peroxide: 135mg, and n-butyl mercaptan: 54mg were taught under nitrogen-gas-atmosphere mind to polymerization tubing made from Pyrex glass with the bore of 10mm, a thickness [ of 1mm ], and a die length of 36mm, and the medial axis (revolving shaft) of polymerization tubing was leveled to the heating apparatus which contained the polymerization tubing slewing gear after sealing tubing, and was attached in it. It heated at 70 degrees C for 24 hours, rotating this polymerization tubing by about 2000 rotations per minute, and the shape of hollow was made to carry out polymerization solidification of said monomer in accordance with a tubing wall. a part for subsequently, this centrum -- \*\*\*\* of the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and the methyl-methacrylate: 10g, polymerization initiator (par hexa 3M): 62.5mg, n-butyl mercaptan: 19mg, phthalic-acid benzyl n-butyl: 2.5g and the following chemical formula -- [Formula 3]



1, the 1'-diethyl -2, 2'-carbocyanine iodide: 0.714mg was taught, and the medial axis (revolving shaft) of polymerization tubing was leveled to the heating apparatus which contained the polymerization tubing slewing gear after sealing tubing, and was attached in it.

[0121] After heating at 95 degrees C for 20 hours and stopping rotation, rotating this polymerization tubing slowly by about 50 rotations per minute, it moved to the 110-degree C dryer, and heat treatment was performed for 24 hours. Preforming which broke polymerization tubing and was obtained was taken out and heat treatment was performed at 110 degrees C under reduced pressure of 133Pa or less for 30 hours. This preforming was heated more than glass transition temperature, carried out hot-rolling growth, the plastic optical fiber with a diameter of 500 micrometers was manufactured, this was started in die length of 10mm, the end face was ground, and the fiber mold optical element was created.

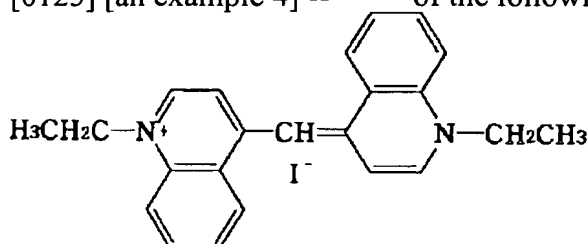
[0122] The permeability spectrum of this fiber mold optical element (die length of 10mm) was as being shown in drawing 28, and permeability was 88.5% on the wavelength (694nm) of signal light 0.18% in the wavelength (633nm) of control light.



[0123] It attached in the optical equipment of a configuration as this optical element was indicated to drawing 22, the same actuation as the case of an example 1 was performed hereafter, and the evaluation experiment of an optical response was conducted.

[0124] Magnitude  $\Delta T$  of the test result of an optical response was 76% at the time of power 6.5mW of control light, and the speed of response at that time was the outstanding value of less than 2 microseconds.

[0125] [an example 4] -- \*\*\*\* of the following structure expression -- [Formula 4]

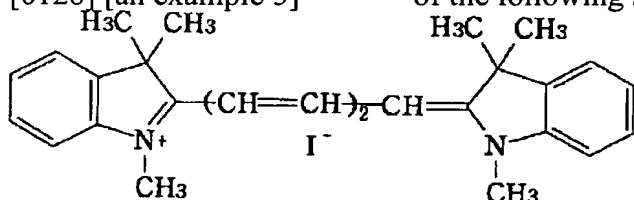


1 and 1' -- the - diethyl -4 and 4' -- the front face of the glass substrate 16 (4mm in the diameter of 30mm, thickness) which carried out optical polish of the solution which dissolved - cyanine iodide:0.514mg and polyvinyl alcohol (degree of polymerization 2000):10.0g in dimethyl sulfoxide -- a spin coat method -- coating -- carrying out -- a vacuum dryer -- the bottom of reduced pressure of 0.01Pa, and 80 degrees C -- four days and stoving -- and it heat-treated and the optical element 17 of a flat-surface waveguide mold was manufactured.

[0126] The thickness of the obtained coating thin film part was 40 micrometers. And the permeability spectrum at the time of setting the optical waveguide length of this flat-surface optical waveguide mold optical element to 10mm was measured using the technique of a light guide type spectrophotometer and prism coupling. This result is shown in drawing 29.

[0127] To this thin film, as shown in drawing 24, semiconductor laser with an output of 5mW was irradiated on the oscillation wavelength of 694nm as a signal light by the technique of prism coupling, and the detector 22 detected outgoing radiation light. Here, the helium neon laser was irradiated through the shutter 4 as a control light from the direction perpendicular to the optical waveguide part which signal light is penetrating, and it examined like the case of an example 1, and checked that an optical response was obtained.

[0128] [an example 5] -- \*\*\*\* of the following structure expression -- [Formula 5]



1, 1', 3 and 3, 3', 3'-hexa MECHIRUINDO dicarbocyanine iodide:4.82mg, and polymethacrylic-acid 2-hydroxypropyl: 1995.2 mg was used, and also the membrane type optical element (130 micrometers of thickness of coloring matter / resin part) of an example 5 was manufactured like the example 1.

[0129] In addition, the coloring matter concentration in coloring matter / polymer film is  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l., when the consistency of coloring matter / polymer mixture is calculated as 1.06.

[0130] The permeability spectrum of this membrane type optical element is shown in drawing 30.

[0131] The permeability of this film was 91.9% on the wavelength (780nm) of signal light 38.6% in the wavelength (694nm) of control light.

[0132] It attaches in the optical equipment of a configuration so that this membrane type optical element may be illustrated to drawing 23. As the light source 1 of control light, the oscillation wavelength of 694nm, and semiconductor laser with an output of 5mW As the light source 2 of signal light, the oscillation wavelength of 780nm, and semiconductor laser with an output of 3mW The objective lens for microscopes of the focal distance of 5mm and numerical aperture 0.65 is used as a condenser lens 7 and a light-receiving lens 9. The equipment configuration element was adjusted so that it might overlap on an intersection 15, and each focus of the signal light which the inside of the membrane type optical element 8 is converged, and is penetrated, and control light might make it converge with a concave mirror 14 and might irradiate the light beam of control light. In addition, after making the optical path of control light and signal light in agreement [ as / in an example 1 ], it compares with the approach of completing with a common condenser lens, and in



the case of the approach of adjusting so that control light and signal light may be converge and irradiate from another direction like this example and it may be in agreement in a focal location, a precision very high about the equipment configuration element and components to be used is required.

[0133] Hereafter, the optical response of a membrane type optical element was examined like the case of an example 1.

[0134] Magnitude  $\Delta T$  of the test result of an optical response of signal light was 79.8% at the time of power 4.5mW of control light, and the speed of response at that time was the outstanding value of less than 2 microseconds.

[0135] [Example 6] In order to enlarge an optical response in the optical control light method of this invention, complete respectively said control light and said signal light, and it irradiates to said optical element. And although what is necessary is just to arrange the optical path of said control light and said signal light, respectively so that the fields where the photon density near each focus of said control light and said signal light is the highest may overlap mutually in said optical element. It is desirable to make signal light and control light spread by the same optical path substantially for that purpose. In addition, focus  $F_c$  at the time of making it converge by aperture angle  $2\theta$  with a condenser lens 7 etc., when it is the Gaussian beam from which the amplitude distribution of the electric field of said control light and said signal light is Gaussian distribution. The situation of the beam in near and a wave front 30 is shown in drawing 31. Here, it is 0 the diameter of  $2\omega$  of the Gaussian beam of wavelength  $\lambda$ . The location  $\omega_0$  which becomes min, i.e., the radius of a beam waist, It is expressed with the following formula.

[0136]

[Equation 2]  $\omega_0 = \lambda / (\pi \cdot \theta)$

For example, the radius of a beam waist when the radius of the beam waist when converging control light with a wavelength [ of 633nm ] and a beam diameter of 1mm converges similarly 2.02 micrometers of signal light with a wavelength [ of 694nm ] and a beam diameter of 8mm with the condenser lens (the focal distance of 5mm, numerical aperture 0.65) used in the example 1 is calculated with 0.327 micrometers (almost diffraction limitation).

[0137] As shown in drawing 32, that signal light and control light can consider "It is the same optical path substantially" has the mutually parallel optical axis of: 1) control light which is the following cases, and signal light. In the optical path L02 (radius  $r_2$ ) of control light, for example, a cross section, the optical path of signal light, For example, when a cross section L+1, L01, or L-1 (radius  $r_1$ ;  $r_1 \leq r_2$ ) laps and spreads, 2) The optical axis of control light and signal light is mutually parallel. In the optical path L02 (radius  $r_2$ ) of signal light, for example, a cross section, the optical path of control light, For example, when a cross section L+1, L01, or L-1 (radius  $r_1$ ;  $r_1 \leq r_2$ ) laps and spreads, 3) When the optical axis of control light and signal light are parallel (the distance  $l+1$  between optical axis,  $l-1$ , or  $l+1+l-1$ ) mutually and the optical path of control light also of either a cross section L+1, L01 or L-1 and the optical path of signal light is either a cross section L+1, L01 or L-1.

[0138] The data of Table 2 shown below fix the optical path of signal light to a cross section L02 (diameter of 8mm) in the equipment of an example 1 as an example. Change of magnitude  $\Delta T$  of signal light and an optical response 0.9 thru/or at the time of carrying out 1.2mm parallel displacement is shown for the optical path (optical axis) of the control light of a cross section L+1, L01, or L-1 (diameter of 1mm) as the distance  $l+1$  between optical axis, or  $l-1$ .

[0139]

[Table 2]

制御光 (633nm) の 平行移動距離 l /mm	信号光 (694nm) 光応答 $\Delta T$ /%
- 0.9	68
- 0.6	82
- 0.3	84
0.0	88
+ 0.3	84
+ 0.6	81
+ 0.9	67
+ 1.2	32

As shown in this table 2, an optical response when the optical axis of signal light and control light is completely in agreement is max, but even if the distance l+1 between optical axis or l-1 shifts about  $\pm 0.6$ mm, magnitude  $\Delta T$  of an optical response does not have 6 and changes about seven points.

Namely, the optical path of said control light and said signal light is arranged, respectively so that the fields (beam waist) where the photon density near each focus of the signal light which it converged, and control light is the highest may overlap mutually in said optical element. When the optical path of that said optical response becomes max when piling of these fields becomes max (i.e., when the optical axis of said control light and said signal light is completely in agreement), said control light, and said signal light was substantially the same, it turned out that an optical, sufficiently big response is obtained.

[0140] [Example 7] The beam of the signal light which penetrated the membrane type optical element 8 in equipment arrangement ( drawing 21 ) of an example 1 is returned to a collimated beam or a convergence beam with the light-receiving lens 9, and it is adjusting so that all the flux of lights of signal light may carry out incidence to a photodetector 22. In such equipment and optic arrangement, the optical response 222 of the direction where said signal light reinforcement which penetrated said optical element decreases is observed as mentioned above.

[0141] Here, if equipment is adjusted so that incidence of a part of flux of light (about several percent of a beam radius) of the signal light which penetrated the optical responsibility optical element, the part for for example, the core of the flux of light, may be carried out to a detector 22, it will become possible to take out the luminous-density modulation of said signal light by said control light, and the optical response 223 of the direction where the reinforcement to which only signal light is especially applied corresponding to the exposure of signal light increases so that it may state below.

[0142] In order to restrict the amount of incident light to a photodetector 22 and for a part of signal light, a part for for example, a core, to carry out incidence, as shown in drawing 33 , the distance d78 of the :1 condenser lens 7 with the following approaches and the optical responsibility thin film 8 is changed.

[0143] 2) Change the distance d89 of the light-receiving lens 9 and the optical responsibility thin film 8.

[0144] 3) Use drawing 23.

[0145] If the rate of signal optical refraction changes and the luminous density for a beam core increases by the exposure of control light, the signal strength of a detector 22 will increase. That is, the optical response of the direction where "apparent permeability" increases is observed by the exposure of control light.

[0146] For example, in equipment arrangement and terms and conditions of an example 1, first, the distance d89 of the light-receiving lens 9 and the membrane type optical element 8 was changed, and it adjusted so that only the amount of [ of the flux of light of the signal light which penetrated the membrane type optical element 8 ] (about 30% of a beam radius) core might carry out incidence to a photodetector 22.

Subsequently, the distance d78 of the membrane type optical element 8 and a condenser lens 7 is changed, with spacing of a condenser lens 7 and the light-receiving lens 9 fixed. It is based on the location where the optical responsibility of the above-mentioned permeability fall direction is most greatly observed in the

membrane type optical element 8 when the physical relationship of the focal location of the control light which it converged by the same optical path, and signal light, and the membrane type optical element 8 is changed. The optical response of the direction where signal luminous intensity increases was observed in the location brought close to a condenser lens 7 side 0.1mm, and the location kept away from the condenser lens 7 side 1.2mm. In addition, the optical element has been arranged to sense in which signal light and control light carry out incidence from the cover glass side of said membrane type optical element 8 here and which carries out outgoing radiation from a slide glass substrate side.

[0147] furthermore, as an approach of changing the focal location of control light and signal light which it converged by the same optical path here, and the physical relationship of an optical element For example, the stand which established the jogging device by precision \*\*\*\*, the stand which formed the piezoelectric-device actuator, Or attach the membrane type optical element 8, and make it move as mentioned above onto the stand which formed the ultrasonic actuator, and also The large thing of the nonlinear-refractive-index effectiveness can be used for the quality of the material of a condenser lens 7, and the approach of changing the power density of a control light pulse and changing a focal location, the method of using for the quality of the material of a condenser lens 7 what has a large coefficient of thermal expansion, changing temperature with heating apparatus, and changing a focal location, etc. can be used.

[0148]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the optical responsibility constituent, the optical element, and the optical control approach of this invention, it becomes realizable by making laser light in a visible region into control light to modulate efficiently the signal light in a near infrared ray field with practically sufficient speed of response with very simple optical equipment, for example, without using an electronic circuitry etc. entirely.

[0149] The direct modulation of the near infrared ray laser by the visible-ray laser using the optical responsibility constituent, the optical element, and the optical control approach of this invention is very useful in an application which carries out direct modulation of the near infrared ray laser which was suitable for making the inside of air spread with the visible-ray laser suitable for making for example, the inside of a polymethylmethacrylate system plastic optical fiber spread.

[0150] It is expectable that the optical responsibility constituent, the optical element, and the optical control approach of this invention are useful when developing a new optical operation method in the field of optical computing.

[0151] According to the optical responsibility constituent, the optical element, and the optical control approach of this invention, the selection range of the ingredient used for said optical element can be extended, and processing to an optical element can be made easy.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

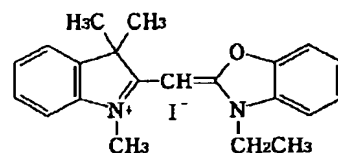
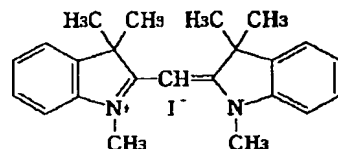
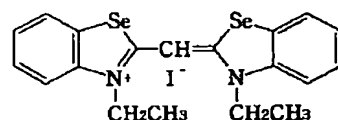
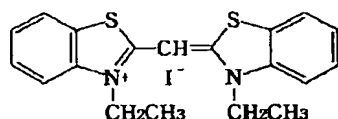
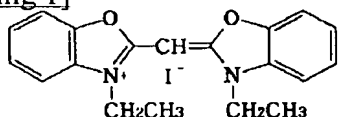
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

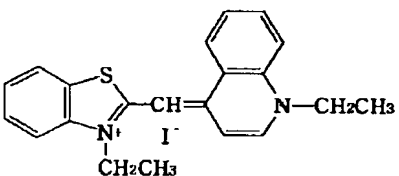
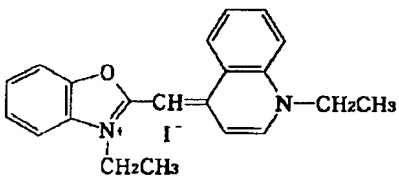
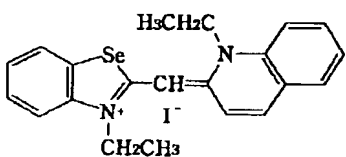
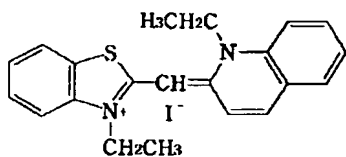
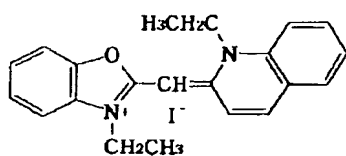
DRAWINGS

---

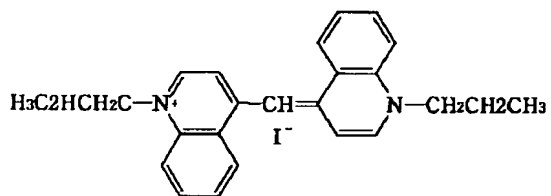
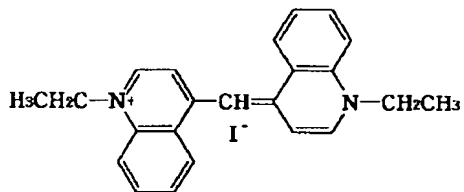
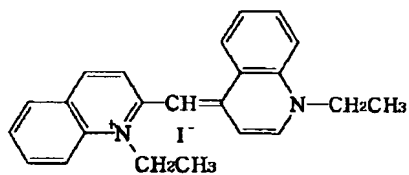
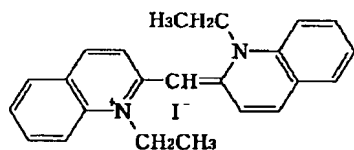
[Drawing 1]



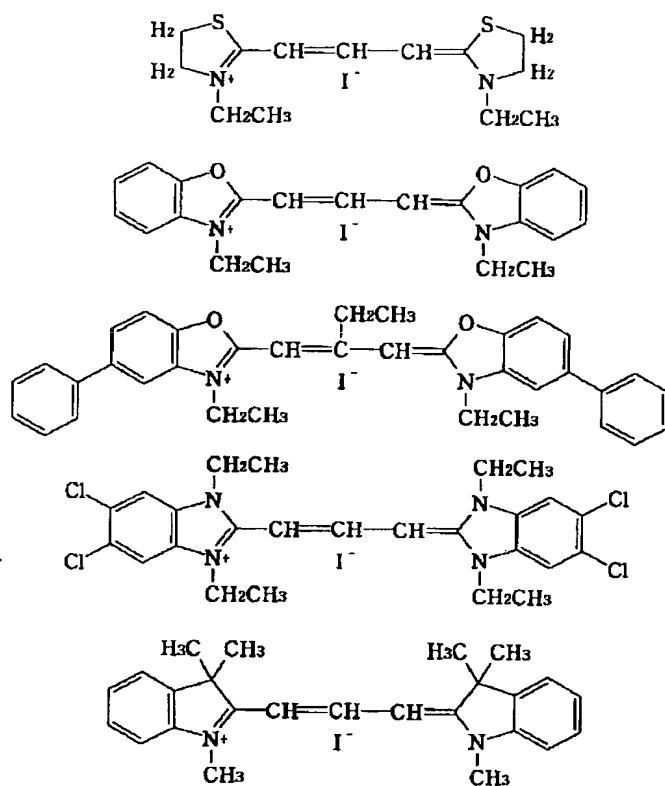
[Drawing 2]



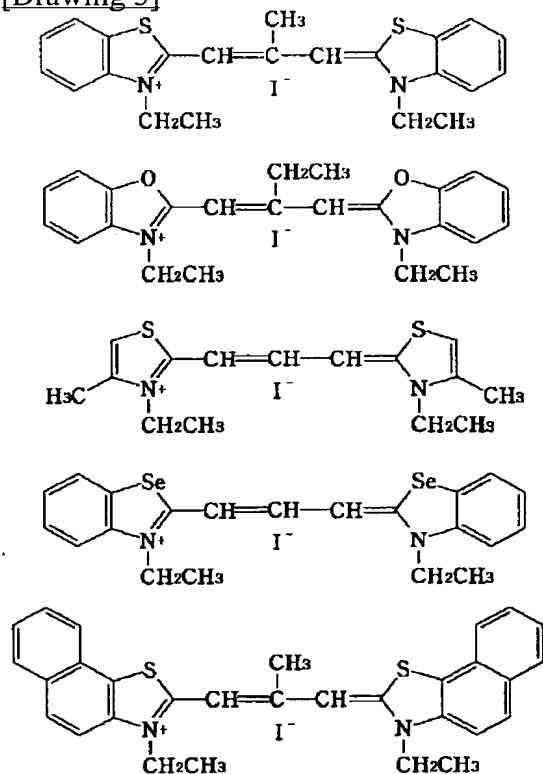
[Drawing 3]



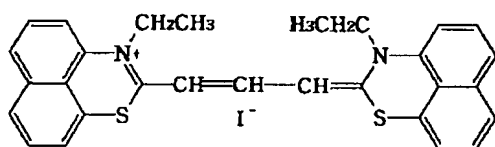
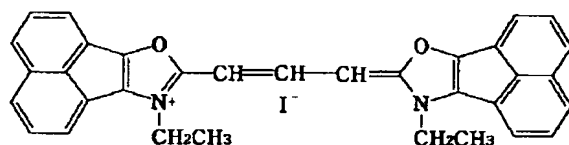
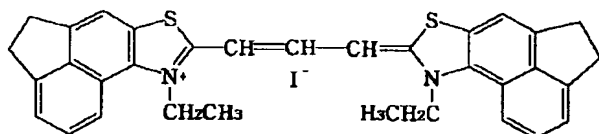
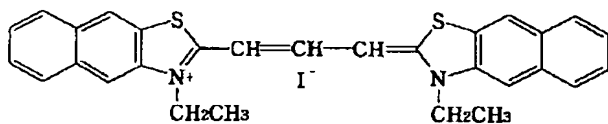
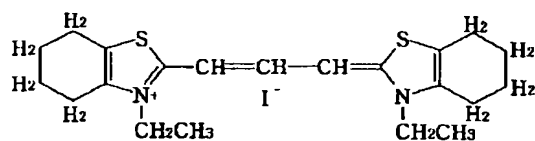
[Drawing 4]



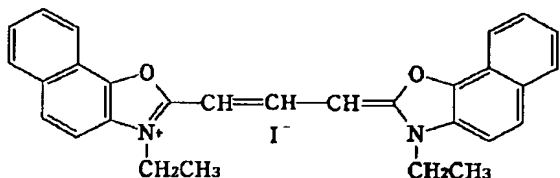
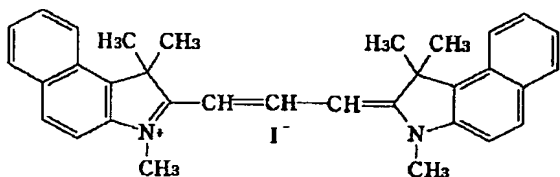
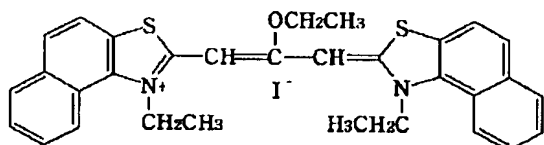
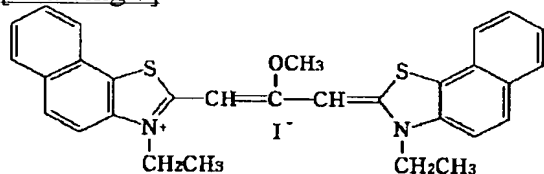
[Drawing 5]



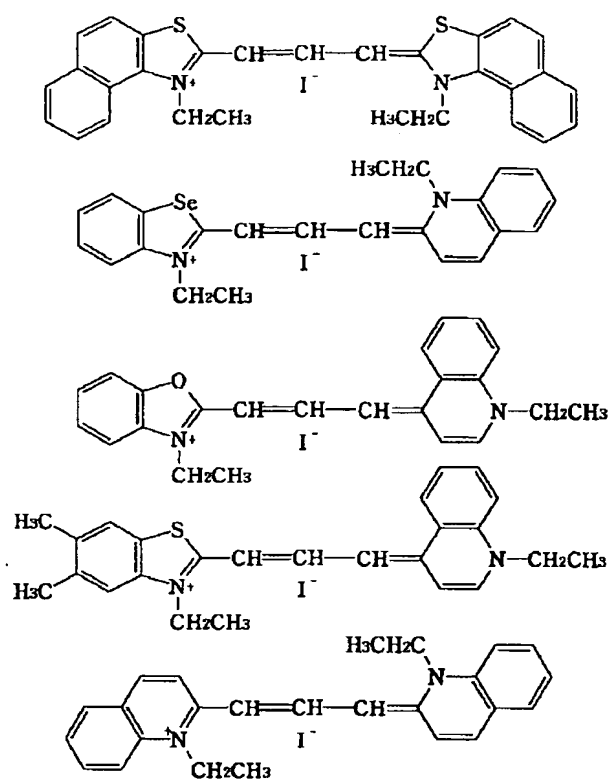
[Drawing 6]



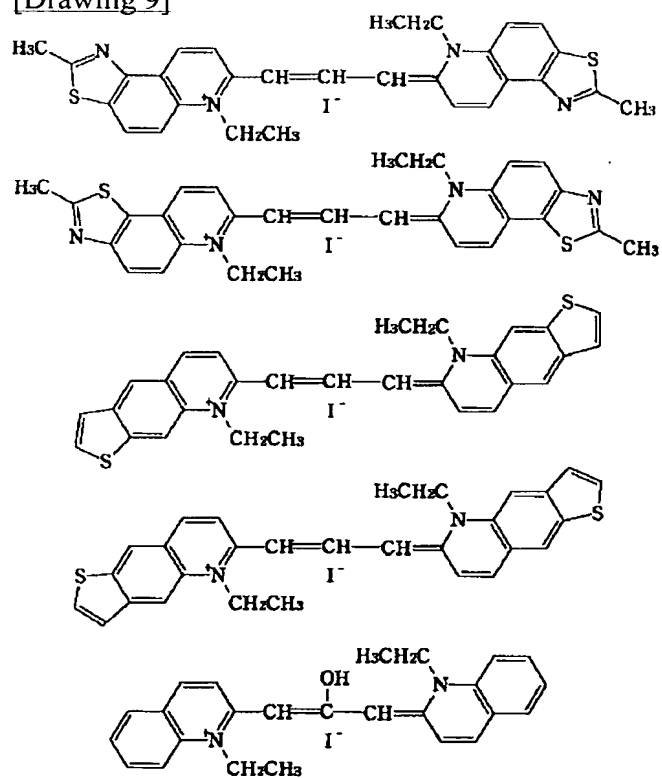
[Drawing 7]



[Drawing 8]

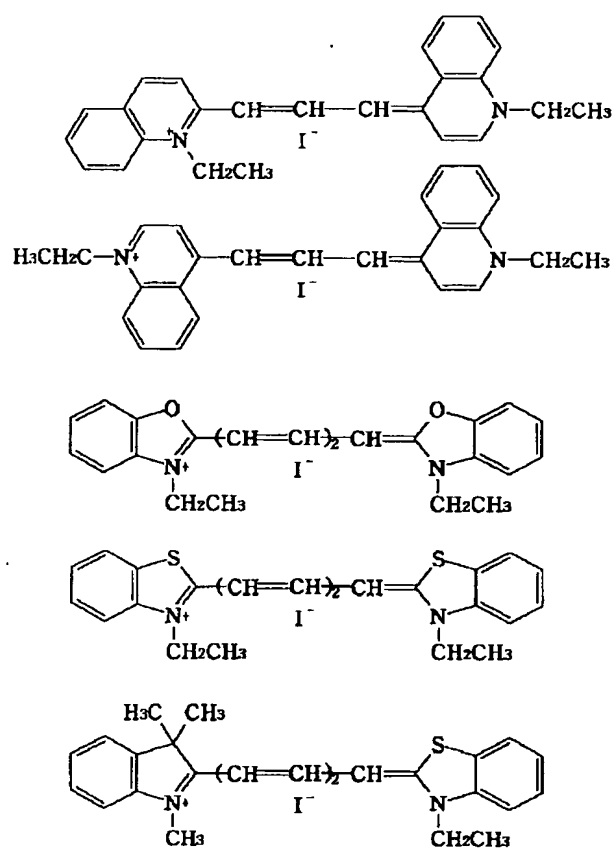


[Drawing 9]

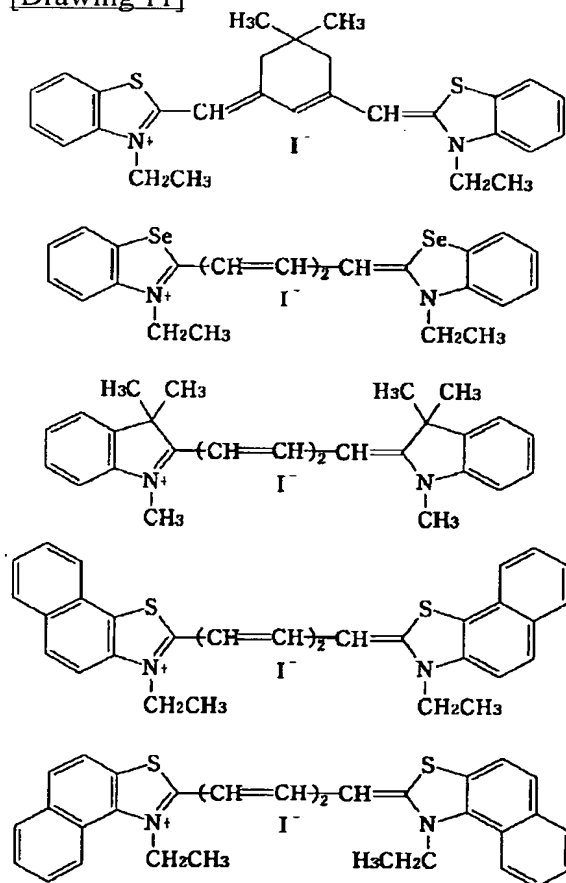


[Drawing 10]

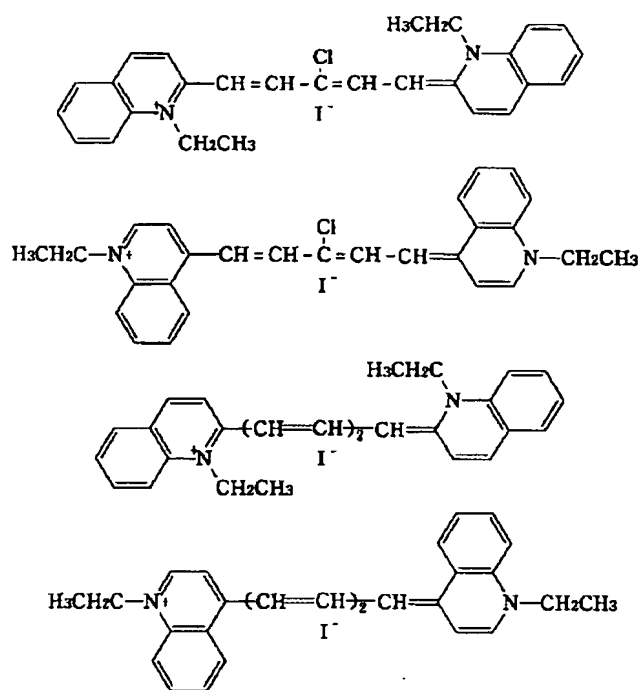




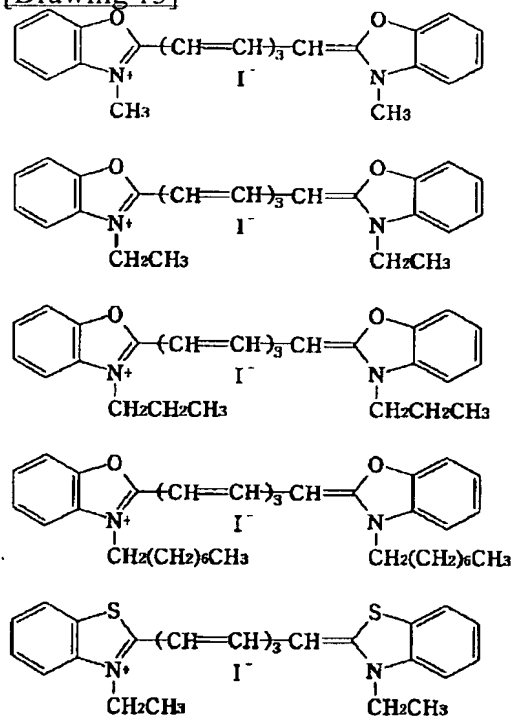
[Drawing 11]



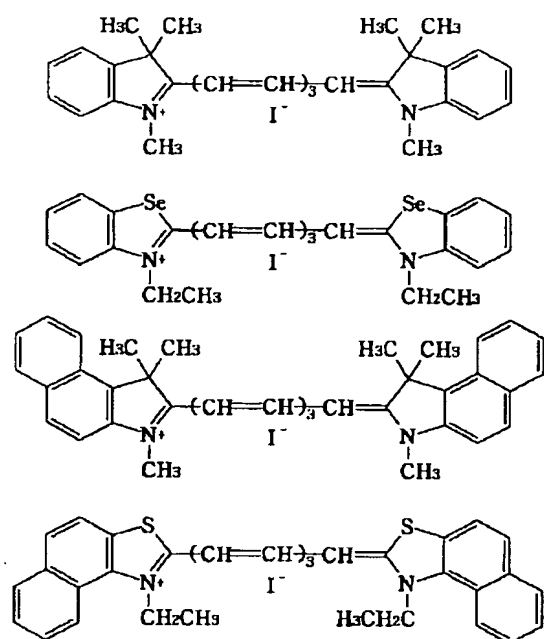
[Drawing 12]



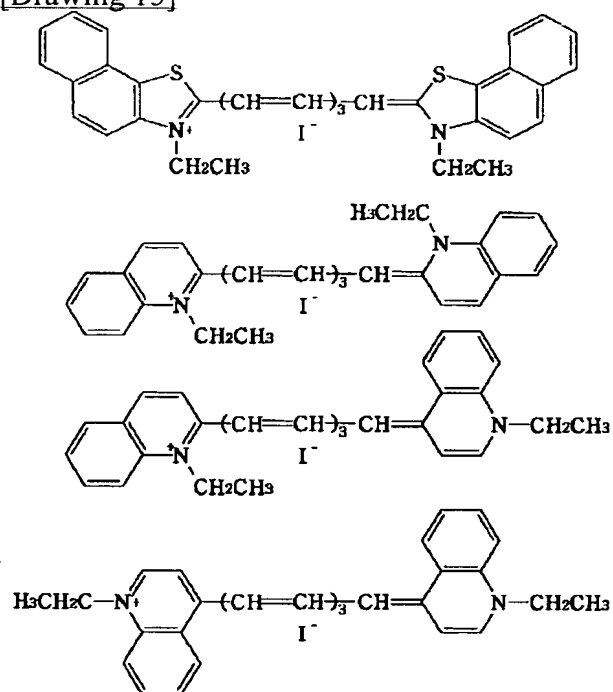
[Drawing 13]



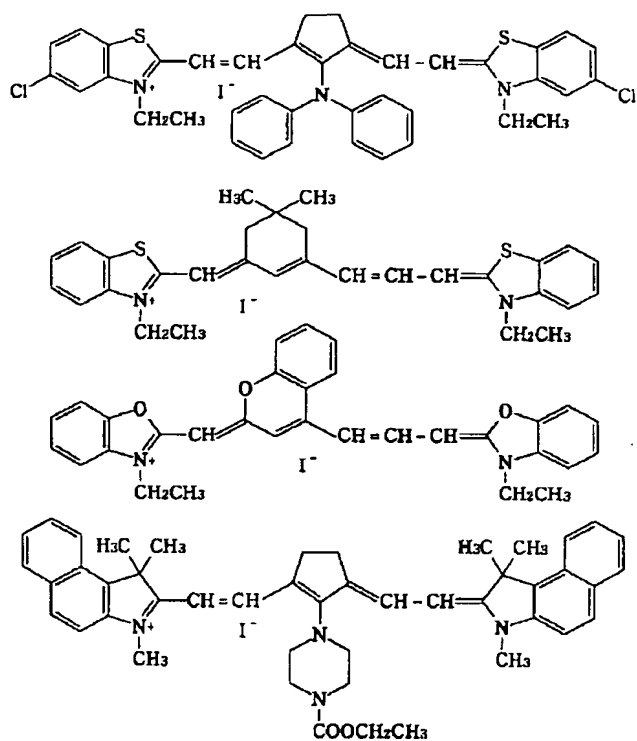
[Drawing 14]



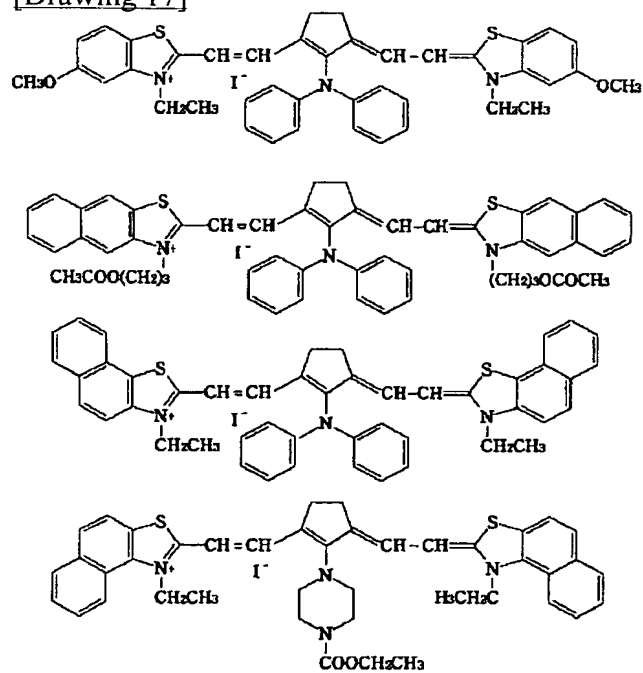
[Drawing 15]



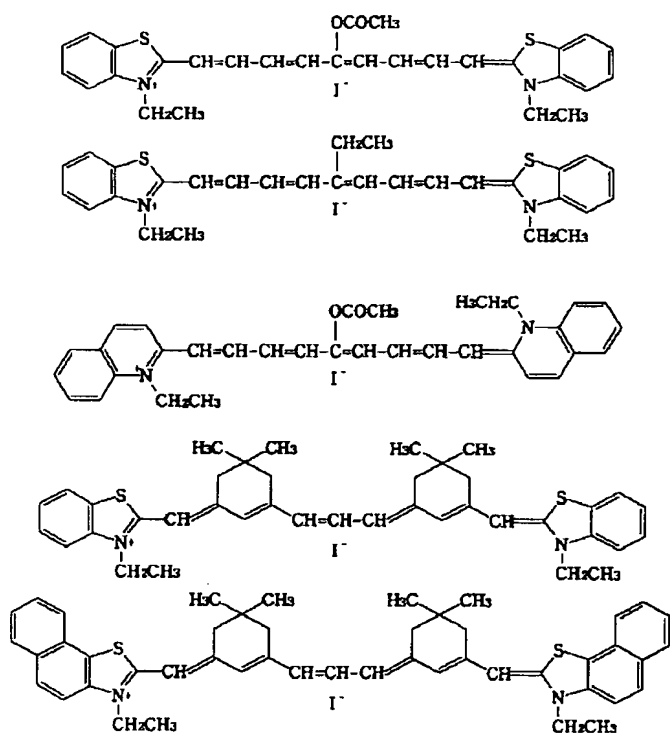
[Drawing 16]



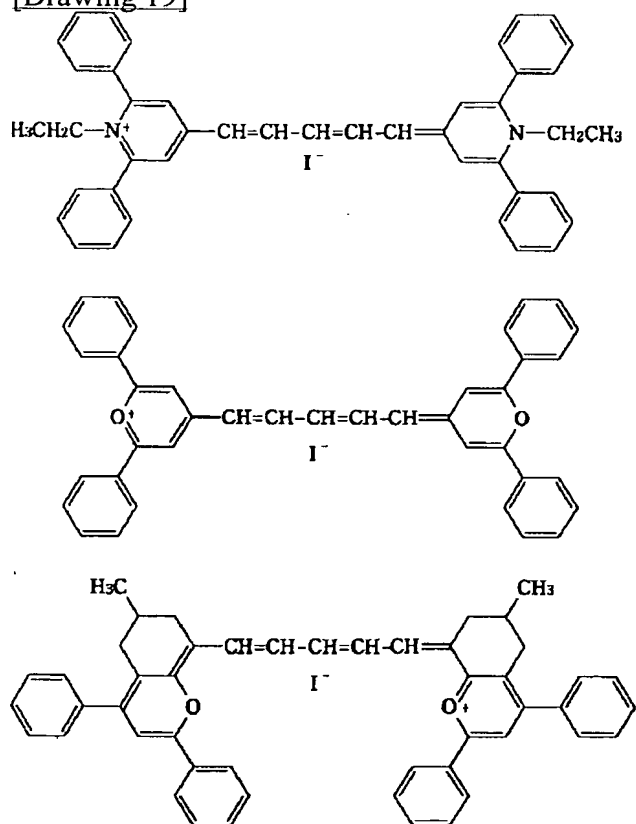
[Drawing 17]



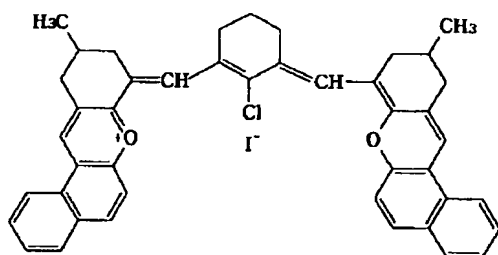
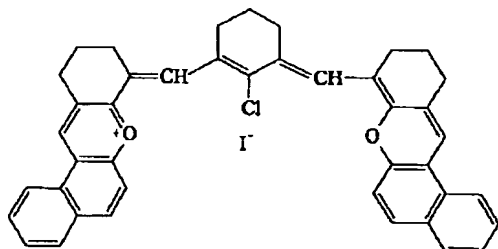
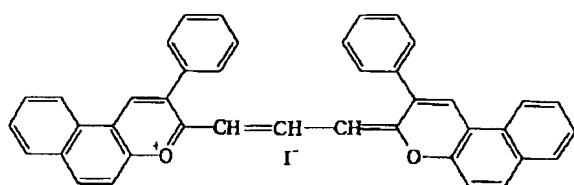
[Drawing 18]



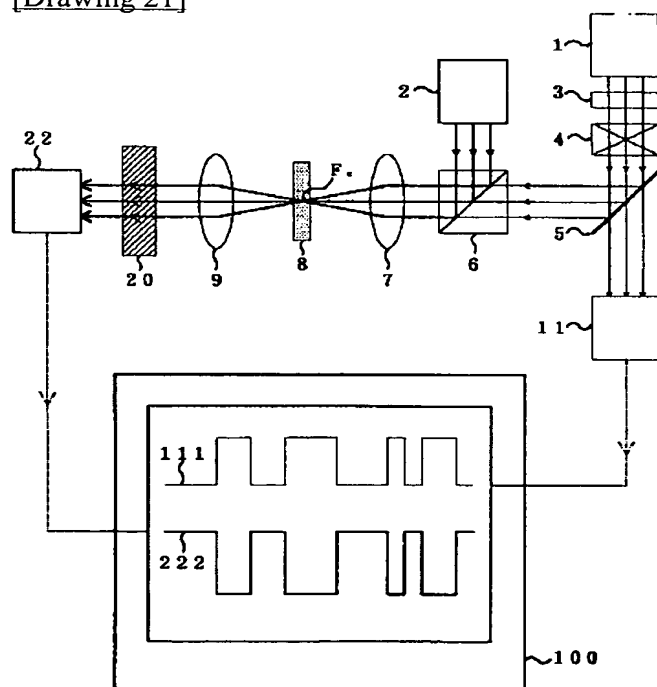
[Drawing 19]



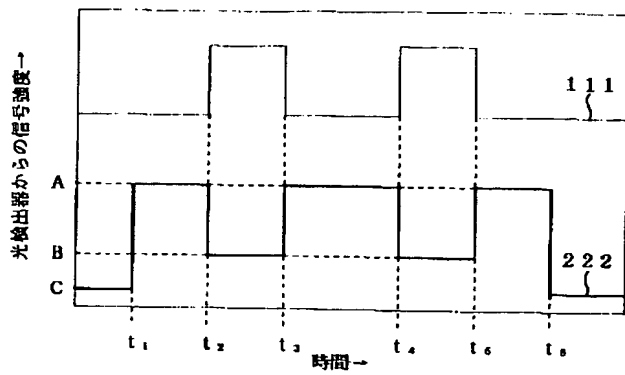
[Drawing 20]



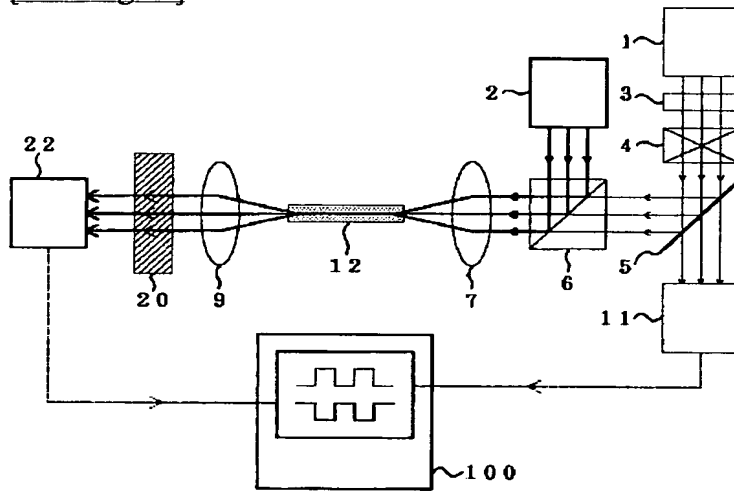
[Drawing 21]



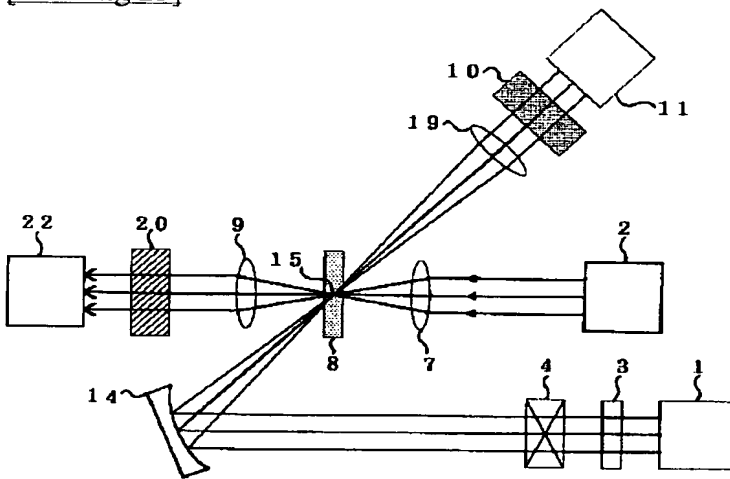
[Drawing 25]



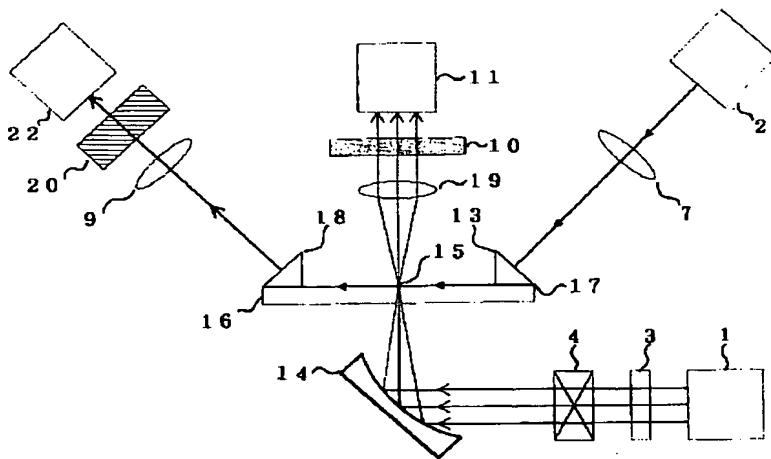
[Drawing 22]



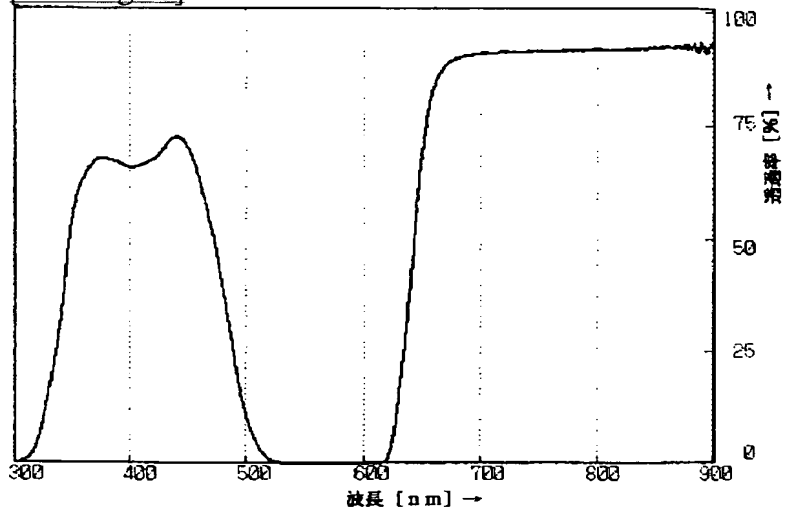
[Drawing 23]



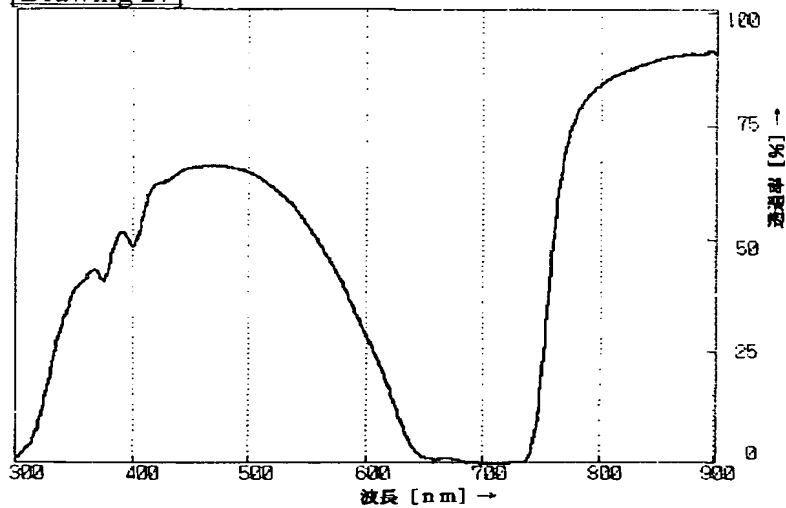
[Drawing 24]



[Drawing 26]

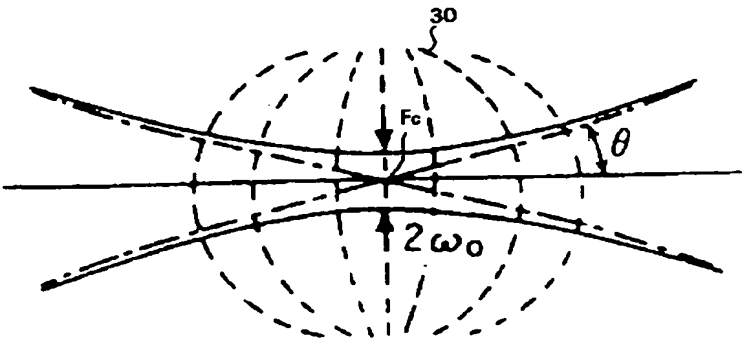


[Drawing 27]

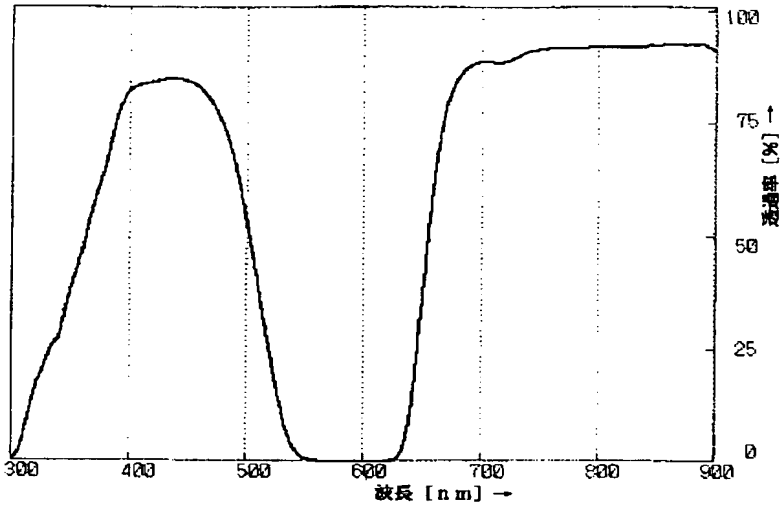


[Drawing 31]

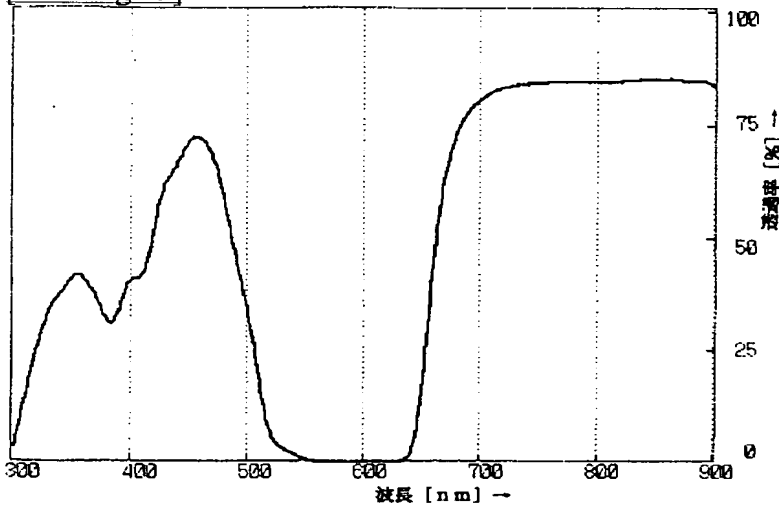




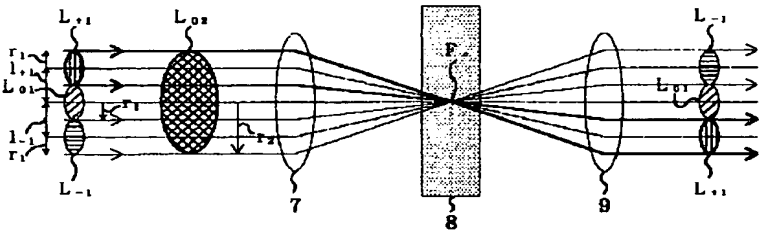
[Drawing 28]



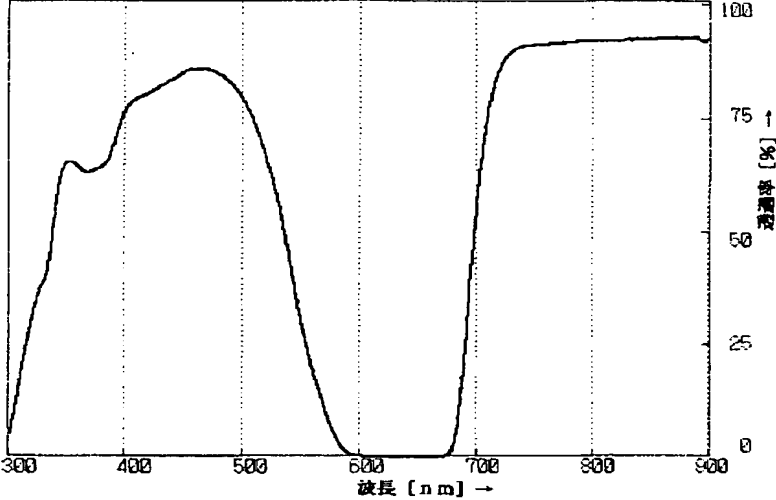
[Drawing 29]



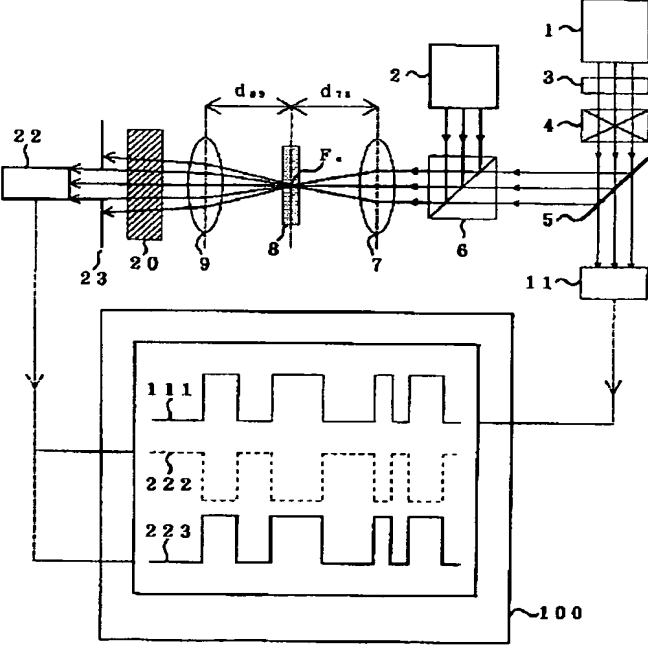
[Drawing 32]



[Drawing 30]



[Drawing 33]



[Translation done.]

**PHOTORESPONSIVE COMPOSITION CONTAINING POLYMETHINE PIGMENT,  
OPTICAL ELEMENT USING THE COMPOSITION AND OPTICAL CONTROL  
METHOD**

**Patent number:** JP8320536  
**Publication date:** 1996-12-03  
**Inventor:** KASAI TOSHIKI; KAI MASAKATSU; UENO ICHIRO;  
TANAKA NORIO; TAKARADA SHIGERU  
**Applicant:** VICTOR COMPANY OF JAPAN; DAINICHISEIKA  
COLOR CHEM  
**Classification:**  
**- international:** C07D209/14; C07D213/36; C07D215/12; C07D215/14;  
C07D235/14; C07D263/52; C07D263/56; C07D263/60;  
C07D263/62; C07D277/22; C07D277/60; C07D277/64;  
C07D277/84; C07D279/08; C07D293/12; C07D309/34;  
C07D311/74; C07D311/78; C07D311/92; C07D413/06;  
C07D417/06; C07D421/06; C07D495/04; C07D513/04;  
G02F1/04; G02F1/01; G02F1/19; G02F1/35;  
G02F1/361; G03C1/73; G11B7/24; C09B23/00;  
C07D209/00; C07D213/00; C07D215/00; C07D235/00;  
C07D263/00; C07D277/00; C07D279/00; C07D293/00;  
C07D309/00; C07D311/00; C07D413/00; C07D417/00;  
C07D421/00; C07D495/00; C07D513/00; G02B1/04;  
G02F1/01; G02F1/35; G03C1/73; G11B7/24;  
C09B23/00; (IPC1-7): C07D209/14; C07D213/36;  
C07D215/12; C07D215/14; C07D235/14; C07D263/52;  
C07D263/56; C07D263/60; C07D263/62; C07D277/22;  
C07D277/60; C07D277/64; C07D277/84; C07D279/08;  
C07D293/12; C07D311/74; C07D311/78; C07D311/92;  
C07D413/06; C07D417/06; C07D421/06; C07D495/04;  
C07D513/04; G03C1/73; C07D309/34; C09B23/00;  
G02B1/04; G02F1/01; G02F1/35; G11B7/24  
**- european:**  
**Application number:** JP19960054563 19960312  
**Priority number(s):** JP19960054563 19960312; JP19950058414 19950317

Report a data error here

**Abstract of JP8320536**

**PURPOSE:** To obtain a photoresponsive composition exhibiting photoresponsiveness of sufficient magnitude and rate with as low an optical power as possible by incorporating a specified polymethine pigment as the pigment. **CONSTITUTION:** This photoresponsive composition responds to a light of specified wavelength and reversibly changes the transmittance and/or refractive index of a light of another wavelength, and a polymethine pigment shown by  $(\text{CR}^{<1>}=\text{CR}^{<2>})_n-\text{CH}=\text{phiv}^{<2>}<+> \text{X}^{<->}$  is incorporated as the pigment. In the formula,  $\text{phiv}^{<1>}$  is a univalent heterocyclic ring residue linked to a methine group with carbon atom, the residue may have a substituent,  $\text{phiv}^{<2>}$  is a bivalent heterocyclic ring residue linked to the carbon atom and methine chain, the residue may have a substituent, (n) is an integer of 0, 1, 2, or  $\geq 3$ , and  $\text{X}^{<->}$  is a counter anion chemically inert to the cationic part of the pigment. Besides, the chemical inertness means that the  $\text{X}^{<->}$  does not react chemically with the cationic part of the pigment and electrostatically interacts with the pigment as a mere ion species.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-320536

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
C 0 7 D 309/34			C 0 7 D 309/34	
C 0 9 B 23/00			C 0 9 B 23/00	K
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
G 0 2 F 1/01			G 0 2 F 1/01	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-54563

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-58414

(32) 優先日 平7(1995)3月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 河西 利記

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

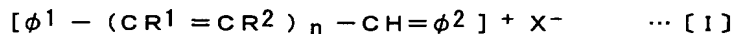
(54) 【発明の名称】 ポリメチン色素を含有する光応答性組成物およびそれを用いる光学素子および光制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

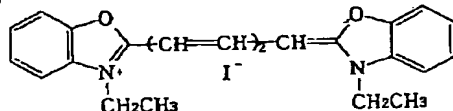
【課題】 可能な限り低い光パワーで充分な大きさおよび速度の光応答を示す光応答性組成物、それを用いる光学素子および光制御方法を提供する。

【解決手段】 特定の波長の光に感応して他の光の透過率を可逆的に増減させる光応答性組成物であって、色素として下記一般式〔I〕で表されるポリメチン色素を含有する光応答性組成物で光学素子を構成し、この光学素

子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率を可逆的に増減させて該光学素子を透過する信号光の強度変調を行う光制御方法において、前記制御光および信号光を収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および信号光を前記光学素子中において同一光路で伝播させる。

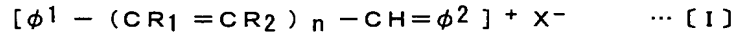


例



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 特定の波長の光に感応して他の波長の光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させる光



ここで、

$\phi^1$  は、炭素原子でメチン鎖に結合している 1 価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良く、 $\phi^2$  は、炭素原子でメチン鎖に結合している 2 価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良く、 $n$  は 0、1、2、または 3 以上の整数であり、 $n$  が 1 以上のとき、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、水素原子、カルボン酸エステル残基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアミノ基を表し、この基は置換基を有しても良く、 $n$  が 2 以上のとき、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ相異なっても良く、または互いに結合して環を形成しても良く、 $X^-$  は、上記ポリメチン色素のカチオン部分に対して化学的に不活性なカウンターアニオンを表す。

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリメチン色素をマトリックス材料中に溶解または分散させて成る光学素子。

【請求項 3】 請求項 2 記載の光学素子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させて該光学素子を透過する信号光の強度変調および／または光束密度変調を行う光制御方法において、前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置することを特徴とする光制御方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする光制御方法。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点位置と前記光学素子との位置関係を変化させること、および／または、前記光学素子を透過した前記信号光の光束を受光する範囲を変化させることにより、前記制御光の照射によって、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答と前記信号光の光束密度が増減する光応答との、両方、またはどちらか一方を選択して取り出すことを特徴とする光制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光通信、光情報処

応答性組成物であって、色素として下記的一般式 [I] で表されるポリメチン色素を含有することを特徴とする光応答性組成物。

理などの光エレクトロニクスおよびフォトニクスの分野において有用な光応答性組成物およびそれを用いる光学素子および光制御方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 超高速情報伝達・処理を目的として、光の多重性、高密度性に着目した光エレクトロニクスおよびフォトニクスの分野において、光学材料または光学組成物を加工して作成した光学素子に光を照射することで引き起こされる透過率や屈折率の変化を利用して、電子回路技術を用いずに、光の強度（振幅）または周波数（波長）を変調しようとする光・光制御方法の研究開発が盛んに進められている。また、光の特徴を活かして、並列光論理演算や画像処理を行おうとする場合、光ビームの断面に光強度分布変化など、何等かの変調を行うための「空間光変調器」が極めて重要であり、ここへも光・光制御方法の適用が期待される。

【0003】 光・光制御方法への応用が期待される現象としては可飽和吸収、非線形屈折、フォトリフラクティブ効果などの非線形光学効果、およびフォトリソミック現象が広く注目を集めている。

【0004】 一方、第一の波長帯域の光で励起された分子が、分子構造の変化を伴わずに第一の波長帯域とは異なる第二の波長帯域において新たに光吸収を起こす現象も知られており、これを「励起状態吸収」もしくは「誘導吸収」、または「過渡吸収」と呼ぶことができる。

【0005】 励起状態吸収の応用を試みた例としては、次のようなものがある。例えば、特開昭 53-137884 号公報にはポルフィリン系化合物と電子受容体を含んだ溶液または固体に対して波長の異なる少なくとも二種類の光線を照射し、この照射により一方の波長の光線が有する情報を他方の光線の波長に移すような光変換方法が記載されている。

【0006】 特開昭 55-100503 号公報および特開昭 55-108603 号公報には、ポルフィリン誘導体などの有機化合物の基底状態と励起状態の間の分光スペクトルの差を利用し、励起光の時間的な変化に対応して伝搬光を選択するような機能性の液体コア型光ファイバーが記載されている。

【0007】 特開昭 63-89805 号公報には、光によって励起された三重項状態から更に上位の三重項状態への遷移に対応する吸収を有するポルフィリン誘導体などの有機化合物をコア中に含有しているプラスチック光ファイバーが記載されている。

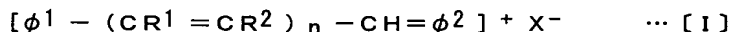
【0008】 特開昭 63-236013 号公報には、クリプトシアニンなどのシアニン色素の結晶に第一の波長の光を照射して分子を光励起した後、第一の波長とは異

なる第二の波長の光を前記分子に照射し、第一の波長の光による光励起状態によって第二の波長の光の透過または反射をスイッチングするような光機能素子が記載されている。

【0009】特開昭64-73326号公報にはポリフイリン誘導体などの光誘起電子移動物質をマトリックス材料中に分散した光変調媒体に第一および第二の波長の光を照射して、分子の励起状態と基底状態の間の吸収スペクトルの差を利用して光変調するような光信号変調媒体が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上のような従来技術は、実用に足る大きさの透過率変化または屈折率変化を引き起こすためには非常に高密度の光パワーを必要としたり、光照射に対する応答が遅かった



ここで、 $\phi^1$  は、炭素原子でメチン鎖に結合している1価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良い。

【0014】 $\phi^2$  は、炭素原子でメチン鎖に結合している2価の複素環残基を表し、この残基は置換基を有していても良い。

【0015】 $n$ は0、1、2、または3以上の整数である。

【0016】 $n$ が1以上のとき、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、水素原子、カルボン酸エステル残基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはアミノ基を表し、この基は置換基を有しても良い。カルボン酸エステル残基の例としては、アセトキシ基などがある。

【0017】 $n$ が2以上のとき、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ相異なっても良く、または互いに結合して環を形成しても良い。

【0018】 $X^-$  は、上記ポリメチン色素のカチオン部分に対して化学的に不活性なカウンターアニオンを表す。「化学的に不活性な」とは、上記ポリメチン色素のカチオン部分とは化学反応せず、それに対して単なるイオン種として静電的に相互作用することをいう。 $X^-$  としては、例えば、塩素イオン ( $Cl^-$ )、臭素イオン ( $Br^-$ )、ヨウ素イオン ( $I^-$ )、パークロラートイオン ( $ClO_4^-$ )、テトラフルオロボラートイオン ( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフォラートイオン ( $PF_6^-$ )、硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、硫酸水素イオン ( $HSO_4^-$ )、p-トルエンスルホナートイオン ( $C_6H_4SO_3^-$ )、ベンゼンスルホナートイオン ( $C_6H_5SO_3^-$ )、メタンスルホナートイオン ( $CH_3SO_3^-$ )、トリフルオロメタンスルホナートイオン ( $CF_3SO_3^-$ )、酢酸イオン ( $CH_3COO^-$ )、トリクロロ酢酸イオン ( $CCl_3COO^-$ )、またはトリフルオロ酢酸イオン ( $CF_3COO^-$ ) など

りするため、いずれも実用化されていないというのが現状である。

【0011】本発明は以上のような課題に鑑みなされたものであり、その目的は、上記従来技術の欠点を解消し、可能な限り低い光パワーで、十分な大きさと速度の光応答を示す光応答性組成物、それを用いる光学素子および光制御方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る光応答性組成物は、特定の波長の光に感応して他の波長の光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させる光応答性組成物であって、色素として下記的一般式〔I〕で表されるポリメチン色素を含有することを特徴とする。

【0013】

のアニオンを挙げることができる。

【0019】本願の請求項2記載の発明は、請求項1記載のポリメチン色素をマトリックス材料中に溶解または分散させて成る光学素子である。

【0020】本願の請求項3記載の発明に係る光制御方法は、請求項2記載の光学素子が感応する波長の光を制御光とし、該制御光とは異なる波長帯域にある光を信号光とし、前記制御光を前記光学素子に照射することによって該光学素子に対する前記信号光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させて該光学素子を透過する信号光の強度変調および／または光束密度変調を行う光制御方法において、前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置することを特徴とする。

【0021】本願の請求項4記載の発明に係る光制御方法は、請求項3記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする。

【0022】本願の請求項5記載の発明に係る光制御方法は、請求項3または4記載の光制御方法において、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点位置と前記光学素子との位置関係を変化させること、および／または、前記光学素子を透過した前記信号光の光束を受光する範囲を変化させることにより、前記制御光の照射によって、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答と前記信号光の光束密度が増減する光応答との、両方、またはどちらか一方を選択して取り出すことを特徴とする。

【0023】〔ポリメチン色素〕本発明で用いられる前記的一般式〔I〕で表されるポリメチン色素としては、公知のものを使用することができる。

【0024】前記ポリメチン色素の具体例を化学式として図1から図20に例示する。なお、これらの色素のアニオン部分はヨウ素イオン ( $I^-$ ) の場合を例示したが、ヨウ素イオンを塩素イオン ( $Cl^-$ )、臭素イオン ( $Br^-$ )、パークロラートイオン ( $ClO_4^-$ )、テトラフルオロボラートイオン ( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェートイオン ( $PF_6^-$ )、硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、硫酸水素イオン ( $HSO_4^-$ )、p-トルエンスルホナートイオン ( $CH_3C_6H_4SO_3^-$ )、ペンゼンスルホナートイオン ( $C_6H_5SO_3^-$ )、メタンスルホナートイオン ( $CH_3SO_3^-$ )、トリフルオロメタンスルホナートイオン ( $CF_3SO_3^-$ )、酢酸イオン ( $CH_3COO^-$ )、トリクロロ酢酸イオン ( $CCl_3COO^-$ )、またはトリフルオロ酢酸イオン ( $CF_3COO^-$ ) などの各種アニオンに置き換えたものも使用することができる。

【0025】また、複数種類のアニオンが混在しているも良い。

【0026】更に、アニオン部分がカルボン酸残基やスルホン酸残基の形で、置換基としてポリメチン色素に結合して分子内塩を形成していても、有機高分子系マトリックス材料に結合していても良い。

【0027】本発明では、これらの色素を単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。

【0028】[マトリックス材料] 本発明の光応答性組成物で用いることのできるマトリックス材料は、(1) 本発明の光制御方式で用いられる光の波長領域で透過率が高いこと、(2) 本発明で用いられる色素を安定性良く溶解または分散できること、(3) 光学素子としての形態を安定性良く保つことができること、という条件を満足するものであれば任意のものを使用することができる。

【0029】無機系のマトリックス材料としては、いわゆるゾルゲル法で作成される低融点ガラス材料などを使用することができる。

【0030】例えば有機系マトリックス材料としては、種々の有機高分子材料を使用することができる。その具体例としては、ポリスチレン、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポ

リメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネイト類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネイト)類、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ( $\gamma$ -ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂(無水フタル酸+グリセリン)、脂肪酸変性アルキド樹脂(脂肪酸+無水フタル酸+グリセリン)、不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸+無水フタル酸+プロピレングリコール)、エポキシ樹脂(ビスフェノール類+エピクロロヒドリン)、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂などの樹脂、ポリ(フェニルメチルシラン)などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合・共重縮合体が挙げられる。また、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサンまたはトリメチルクロロシラン等、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを使用することができる。

【0031】更に、これらの有機高分子化合物に前記色素の残基をモノマー単位の側鎖として、もしくは架橋基として、共重合モノマー単位として、または重合開始末端として結合させたものをマトリックス材料として使用することもできる。

【0032】[マトリックス材料中への色素の溶解または分散] これらのマトリックス材料中へ前記色素を溶解または分散させるためには、公知の方法が使用可能である。例えば、(1) 色素とマトリックス材料を共通の溶媒中へ溶解して混合した後、溶媒を蒸発させて除去する方法、(2) ゾルゲル法で製造する無機系マトリックス材料の原料溶液へ色素を溶解または分散させてからマトリックス材料を形成する方法、(3) 有機高分子系マトリックス材料のモノマー中へ、必要に応じて溶媒を用いて、色素を溶解または分散させてから該モノマーを重合ないし重縮合させてマトリックス材料を形成する方法、あるいは(4) 色素と有機高分子系マトリックス材料を共通の溶媒中に溶解した溶液を、色素および熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料の両方が不溶の溶剤中へ滴下し、生じた沈殿を濾別し乾燥してから加熱・溶融加工する方法などを適宜使用することができる。

【0033】色素とマトリックス材料の組合せおよび加

工方法を工夫することで、色素分子を凝集させ、「H会合体」や「J会合体」などと呼ばれる特殊な会合体を形成させることができることが知られているが、マトリックス材料中の色素分子をこのような凝集状態もしくは会合状態を形成する条件で使用しても良い。

【0034】マトリックス材料が親水性樹脂の場合には、先に例示した色素をスルホン化して水に可溶化したものを使用することもできる。

【0035】本発明で用いられる光応答性組成物は、その機能に支障をきたさない範囲において、加工性を向上させたり、光学素子としての安定性・耐久性を向上させるため、副成分として公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャーもしくは分散助剤などを含有しても良い。

【0036】〔光応答性組成物、信号光および制御光の設定〕本発明の光制御方法で利用される光応答性組成物、信号光の波長帯域、および制御光の波長帯域は、使用目的に応じて適切な組合せを選定し、用いることができる。具体的な設定手順としては、例えば、まず使用目的に応じて信号光の波長もしくは波長帯域を決定し、これを制御するのに最適な光応答性組成物と制御光の波長の組合せを選定する方法がある。この方法とは逆に、使用目的に応じて信号光と制御光の波長の組合せを決定してから、この組合せに適した光応答性組成物を選定する方法もある。

【0037】本発明で用いられる光応答性組成物の組成、および、前記光応答性組成物から成る光学素子中を伝播する信号光および制御光の光路長については、これらの組合せを、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率を基準にして設定することができる。例えば、光応答性組成物の組成の内、制御光および／または信号光を吸収する成分の濃度を最初に決定してから、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率が特定の値になるよう光学素子中を伝播する信号光および制御光の光路長を設定することができる。これとは逆に、装置設計上の必要に応じて光路長を特定の値に設定した後、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率が特定の値になるよう光応答性組成物の組成を調整することもできる。

【0038】〔透過率〕本発明は、可能な限り低い光パワーで充分な大きさおよび速度の光応答を光応答性の光学素子から引出すような光制御方法を提供することを目的の一つとしているが、この目的を達成するために最適な、光学素子を透過する制御光および信号光の透過率の値は、それぞれ、次に示す通りである。

【0039】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、光学素子を伝播する制御光の透過率が90%以下、好ましくは60%以下、更に好ましくは40%以下になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の

設定を行うことが推奨される。

【0040】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、制御光の照射によって信号光の透過率が減少する方向の光応答を利用しようとする場合、制御光を照射しない状態において、光学素子を伝播する信号光の透過率が10%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上、更に好ましくは90%以上になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の設定を行うことが推奨される。

【0041】本発明に係る光応答性組成物、光学素子、および光制御方法では、制御光の照射によって信号光の透過率が増大する方向の光応答を利用しようとする場合、制御光を照射しない状態において、光学素子を伝播する信号光の透過率が90%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは40%以下になるよう光応答性組成物中の光吸収成分の濃度および存在状態の制御および／または光路長の設定を行うことが推奨される。

【0042】〔光学素子の形態および作成〕本発明の光学素子の形態は薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状、ファイバー状、マイクロチャンネルアレイ状、および光導波路型などの中から適宜選択することができる。

【0043】本発明の光学素子の作成方法は、光学素子の形態および使用する光応答組成物の種類に応じて任意に選定され、公知の方法を用いることができる。

【0044】例えば、薄膜状の光学素子を作成する場合は、色素およびマトリックス材料を溶解した溶液を例えばガラス板上に塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法で塗工するか、あるいは、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法で印刷すれば良い。この場合、ゾルゲル法による無機系マトリックス材料作成方法を利用することもできる。

【0045】有機高分子系マトリックス材料が熱可塑性の場合、ホットプレス法（特開平4-99609号広報）や延伸法を用いても薄膜状もしくは厚膜状の膜型光学素子を作成することができる。

【0046】板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状の光学素子を作成する場合は、例えば有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解または分散させたものを用いてキャスト法やリアクション・インジェクション・モールド法で成型することができる。また、熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料を用いる場合には、色素を溶解または分散したペレットまたは粉末を加熱熔融させてから射出成形法で加工しても良い。



【0047】ファイバー状の光学素子は、例えば、

(1) ガラスキャピラリー管の中に有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解もしくは分散させたものを流し込むか、または、毛管現象で吸い上げたものを重合させる方法、(2) 色素を溶解もしくは分散させた熱可塑性の有機高分子系マトリックス材料の円柱(いわゆるプリフォーム)をガラス転移温度よりも高い温度まで加熱し、糸状に延伸してから冷却する方法などで作成することができる。

【0048】上記のようにして作成したファイバー状の光学素子を多数束ねて熱処理してから薄片状もしくは板状にスライスすることにより、マイクロチャンネルアレイ型の光学素子を作成することもできる。

【0049】導波路型の光学素子は、基板上に作成した溝の中に有機高分子系マトリックス材料の原料モノマーに色素を溶解または分散させたものを流し込んでから重合させる方法、または、基板上に形成した薄膜状光学素子をエッチングして「コア」パターンを形成し、次いで、色素を含まないマトリックス材料で「クラッド」を形成する方法によって作成することができる。

【0050】〔本発明に係る光学素子を利用した光学装置〕本発明の光制御方法は、前記光応答性組成物から成る光学素子に制御光を照射し、前記制御光とは異なる波長帯域にある信号光の透過率および／または屈折率を可逆的に変化させることにより前記光学素子を透過する前記信号光の強度変調および／または光束密度変調を行う光制御方法において、前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置すること、または、前記制御光および前記信号光を前記光学素子中において実質的に同一光路で伝播させることを特徴とする。従って、本発明に係る光学素子を利用した光学装置は、この特徴を十分に発揮できるような構成となっていなければならない。

【0051】

〔発明の実施の形態〕本発明の光学素子を利用するための光学装置の構成としては、例えば次のような構成を挙げることができる。

【0052】(1) 図21あるいは図22に示されるように、光学素子へ入射する前に制御光および信号光の2本の光ビームの光軸を揃え、同一光路を通るように調節してから光学素子へ入射させる装置構成。これは、光学素子の形態に依存しない構成である。

【0053】(2) 図22に示されるように、信号光および制御光を1本の光ファイバー型光学素子へ入射させる装置構成。

【0054】(3) 図23に示されるように、薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、

三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状などの形態の光学素子に照射された制御光および信号光の光路が光学素子内部で交差するように調節する装置構成。

【0055】(4) 図24に示されるように、信号光が通過する平面光導波路型光学素子へ垂直方向から制御光を入射させる装置構成。

【0056】(5) 信号光および制御光が各々伝播する2本の光路が、途中で1本に混合されるY字型構成の光導波路型光学素子を用いる装置構成。

【0057】(6) 鏡面に挟まれた膜型光学素子へ、制御光および信号光を、膜内を多重反射するように各々入射させるような装置構成。

【0058】上記装置の内、本発明に係る光制御方法を実施する際に用いることのできる光学装置構成としては、図21または図22に例示する装置が特に好適である。

【0059】図21にブロック図として例示された光学装置は、制御光の光源1、信号光の光源2、NDフィルター3、シャッター4、半透過鏡5、光混合器6、集光レンズ7、膜型光学素子8、受光レンズ9、波長選択透過フィルター20、光検知器11および22、並びにオシロスコープ100を構成要素とする。これらの光学素子あるいは光学部品の内、制御光の光源1、信号光の光源2、光混合器6、集光レンズ7、膜型光学素子8、受光レンズ9、および波長選択透過フィルター20は、本発明の光制御方法を実施するために必須の装置構成要素である。

【0060】なお、NDフィルター3、シャッター4および半透過鏡5は必要に応じて設けるものである。また、光検知器11および22並びにオシロスコープ100は、本発明の光制御方法を実施するためには必要ないが光制御の動作を確認するための電子装置として、必要に応じて用いられる。

【0061】図22のブロック図に機能構成が例示された装置構成は、図21の膜型光学素子8の代りに用いたファイバー型光学素子12以外は、図21の光学装置と同様の構成要素からなる。

【0062】次に、個々の構成要素の特徴ならびに動作について説明すると、まず、制御光の光源1にはレーザー装置が好適に用いられる。その発振波長および出力は、本発明の光制御方法が対象とする信号光の波長および使用する光応答性組成物の応答特性に応じて適宜選択される。レーザー発振の方式については特に制限はなく、発振波長帯域、出力、および経済性などに応じて任意の形式のものを用いることができる。また、レーザー光源の光を非線形光学素子によって波長変換してから使用しても良い。具体的には、例えばアルゴンイオンレーザー(発振波長457.9ないし514.5nm)、ヘリウム・ネオンレーザー(633nm)などの気体レー

ザー、ルビーレーザーやNd:YAGレーザーなどの固体レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどを好適に使用することができる。

【0063】信号光の光源2には、レーザー光源からのコヒーレント光だけではなく、非コヒーレント光を使用することもできる。また、レーザー装置、発光ダイオード、ネオン放電管などの単色光を与える光源の他、タングステン電球、メタルハライドランプ、キセノン放電管などからの連続スペクトル光を光フィルターやモノクロメーターで単色化して用いても良い。

【0064】先に述べたように、本発明の光制御方法で利用される光応答性組成物、信号光の波長帯域、および制御光の波長帯域は、これらの組合わせとして、使用目的に応じて適切な組合わせが選定され、用いられる。例えば、図26に示すような透過率スペクトルの光応答性組成物から成る光学素子について、信号光の光源2として発振波長694nmの半導体レーザー、および制御光の光源1として発振波長633nmのヘリウム・ネオンレーザーを選択し、これらを組合わせて用いることができる。

【0065】NDフィルター3は必ずしも必要ではないが、装置を構成する光学部品や光学素子へ必要以上に高いパワーのレーザー光が入射することを避けるため、あるいは、本発明の光学素子の光応答性能を試験するにあたり制御光の光強度を増減するために有用である。

【0066】シャッター4は、制御光として連続発振レーザーを用いた場合に、これをパルス状に明滅させるために用いられるものであり、本発明の光制御方法を実施する上で必須の装置構成要素ではない。すなわち、制御光の光源1がパルス発振するレーザーであり、そのパルス幅および発振間隔を制御できる形式の光源である場合や、適当な手段で予めパルス変調されたレーザー光を光源1として用いる場合は、シャッター4を設けなくても良い。

【0067】シャッター4を使用する場合、その形式としては任意のものを使用することができ、例えば、オプティカルチョップ、メカニカルシャッター、液晶シャッター、光カー効果シャッター、ポッケルセルなどを、シャッター自体の作動速度を勘案して適時選択して使用することができる。

【0068】半透過鏡5は、本発明の光学素子の特性や光制御方法の作用を試験する際、制御光の光強度を常時見積もるために用いられるものであり、光分割比は任意に設定可能である。

【0069】光検出器11および22は、本発明の光学素子および光制御方法による光強度の変化の様子を電気的に検出して検証するため、また、本発明の光学素子の機能を試験するために用いられる。光検出器11および22の形式は任意であり、検出器自体の応答速度を勘案して適宜選択して使用することができ、例えば光電子増

倍管やフォトダイオード、フォトトランジスターなどを使用することができる。

【0070】前記光検出器11および22の受光信号はオシロスコープ100などの他、AD変換器とコンピューターの組合せ（図示せず）によってもモニターすることができる。

【0071】光混合器6は、前記光学素子中を伝播して行く光路が制御光と信号光とで同一になるように調節するために用いられるものであり、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施するために重要な装置構成要素の一つである。光混合器6としては、偏光ビームスプリッター、非偏光ビームスプリッター、または、ダイクロイックミラーのいずれも使用することができ、光分割比についても任意に設定可能である。

【0072】集光レンズ7は、信号光および制御光に共通の収束手段として、光路が同一になるように調節された信号光および制御光を収束させて前記光学素子へ照射するためのものであり、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施する際に重要な装置構成要素の一つである。集光レンズの焦点距離、開口数、F値、レンズ構成、レンズ表面コートなどの仕様については任意のものを適宜使用することができる。

【0073】受光レンズ9は、収束されて光学素子8へ照射され、透過してきた信号光および制御光を平行ビームまたは収束ビームに戻すための手段であり、この目的に適合するものであれば、任意の仕様のレンズを用いることができる。また、この目的を達するためにはレンズの代りに凹面鏡を使用することもできる。

【0074】波長選択透過フィルター20は、本発明の光制御方法を図21のような装置構成で実施するために必須の装置構成要素の一つであり、前記光学素子中の同一の光路を伝播してきた信号光と制御光とから信号光のみを取り出すための手段の一つとして用いられる。

【0075】波長の異なる信号光と制御光とを分離するための手段としては他に、プリズムや回折格子などを使用することができる。

【0076】図21の装置構成で用いられる波長選択透過フィルター20としては、制御光の波長帯域の光を完全に遮断し、一方、信号光の波長帯域の光を効率良く透過することのできるような波長選択透過フィルターであれば、公知の任意のものを使用することができる。例えば、色素で着色したプラスチックやガラス、表面に誘電体多層蒸着膜を設けたガラスなどを用いることができる。

【0077】以上のような構成要素から成る図21の光学装置において、光源1から出射された制御光の光ビームは、透過率を加減することによって透過光強度を調節するためのNDフィルター3を通過し、次いで制御光をパルス状に明滅させるためのシャッター4を通過して、半透過鏡5によって分割される。

【0078】半透過鏡5によって分割・透過された制御光は光検出器11によって受光される。ここで、光源2を消灯、光源1を点灯し、シャッター4を開放した状態において光学素子8への光ビーム照射位置における光強度と光検出器11の信号強度との関係を予め測定して検量線を作成しておけば、光検出器11の信号強度から、光学素子8に入射する制御光の光強度を常時見積ることが可能になる。

【0079】半透過鏡5で反射した制御光は、光混合器6および集光レンズ7を通過して、光学素子8に集光照射される。膜型光学素子8を通過した制御光の光ビームは、受光レンズ9を通過した後、波長選択透過フィルター20によって遮断される。

【0080】光源2から出射された信号光の光ビームは、前記の光混合器6によって、制御光と同一光路を伝播するよう混合され、集光レンズ7を経由して、膜型光学素子8に収束・照射され、素子を通過した光は受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過した後、光検出器22にて受光される。

【0081】次に、薄膜、厚膜、板状、ブロック状、円柱状、半円柱状、四角柱状、三角柱状、凸レンズ状、凹レンズ状、マイクロレンズアレイ状など形態の光学素子に照射された制御光および信号光の光路が、光学素子内部で交差するように調節する装置構成において、膜型光学素子8を用いた場合について図23に例示する。

【0082】ここで、光源1から出射された制御光の光ビームは、NDフィルター3およびシャッター4を通過した後、凹面鏡14で反射および集光されて膜型光学素子8へ照射され、一方、光源2から出射された信号光の光ビームは集光レンズ7にて集光されて膜型光学素子8へ照射され、これら2本の光ビームは膜型光学素子8内部の交点15において交差するように調節される。更に交点15において、凹面鏡14で反射および集光された制御光の焦点と、集光レンズ7にて集光された信号光の焦点とが一致するように調節することによって、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うようにすることができる。

【0083】制御光の光ビームは膜型光学素子8を透過した後、受光レンズ9および波長選択透過フィルター10を通過してから光検出器11によって受光される。波長選択透過フィルター10は、光学素子8から散乱してくる信号光を完全に遮蔽する一方で、制御光を効率良く透過させるような波長選択透過特性のフィルターである。これによって、光学素子8を透過してきた制御光の光強度を常時測定することができる。

【0084】信号光の光ビームは膜型光学素子8を透過した後、受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過した後、光検出器22にて受光される。波長選択透過フィルター20は、光学素子8から散乱してくる

制御光を完全に遮蔽する一方で、信号光を効率良く透過させるような波長選択透過特性のフィルターである。

【0085】次に、信号光が通過する平面光導波路型光学素子17へ垂直方向から制御光を入射させる装置の機能構成を図24に例示する。

【0086】図24において、光源2から出射された信号光の光ビームは集光レンズ7にて集光されてプリズム13へ照射され、平面光導波路型光学素子17へ導かれる。一方、光源1から出射された制御光の光ビームは、NDフィルター3およびシャッター4を通過した後、凹面鏡14で反射および集光されて平面光導波路型光学素子17の光透過部分へ照射される。信号光および制御光の2本の光ビームは、光導波路型光学素子17内部の交点15において交差するように調節される。更に交点15と凹面鏡14で反射および集光された制御光の焦点とが一致するよう調節される。

【0087】制御光の光ビームは光学素子17を垂直方向に透過した後、受光レンズ19および波長選択透過フィルター10を通過してから光検出器11によって受光される。波長選択透過フィルター10は、光学素子17から散乱してくる信号光を完全に遮蔽する一方で、制御光を効率良く透過するような波長選択透過特性のフィルターである。これによって、光学素子17を透過した制御光の光強度を常時測定することができる。

【0088】信号光の光ビームは光導波路型光学素子17を通過した後、プリズム18および受光レンズ9および波長選択透過フィルター20を透過してから、光検出器22にて受光される。波長選択透過フィルター20は、光学素子17から散乱によって出射してくる制御光を完全に遮蔽する一方で、信号光を効率良く透過するような波長選択透過特性のフィルターである。

【0089】本発明の光応答性組成物および光学素子で用いられる前記の一般式〔I〕で表されるポリメチン色素は、励起状態吸収を利用した光制御方法に特に適した光吸収特性を発揮する。

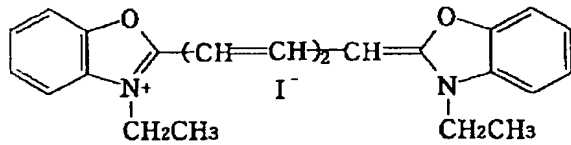
【0090】従って、本発明の光制御方法では、制御光および信号光を収束させ、かつ、収束された制御光および信号光が光学素子中の同一光路を伝播するようにさせることにより、光応答性組成物から成る光学素子中の励起状態の前記色素分子と制御光および信号光の光子の相互作用効率を著しく向上させることが可能となり、その結果、従来に比べ低い光パワーで十分な大きさおよび速度の光応答を光応答性の光学素子から引出すことが可能になる。

【0091】

【実施例】以下、実施例を示し、更に詳しく本発明について説明する。

【0092】【実施例1】下記の化学式で表される化学構造の色素

【化1】



3, 3' -ジエチルオキサジカルボシアニンヨージド (慣用名DODCI) : 23. 0mg およびポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル : 1977. 0mg をアセトン : 200ml に溶解し、*n*-ヘキサン : 300ml 中へかき混ぜながら加えて析出した沈殿 (色素およびポリマーの混合物) を濾別し、*n*-ヘキサンで洗浄してから減圧下乾燥し、粉碎した。

【0093】得られた色素およびポリマーの混合粉末を  $10^{-5}$  Pa 未満の超高真空中、 $100^{\circ}\text{C}$  で2日間加熱を続け、残留溶媒等の揮発成分を完全に除去して、光応答性組成物の粉末を得た。この粉末20mg をスライドガラス (25mm×76mm×厚さ1. 150mm) およびカバーガラス (18mm×18mm×厚さ0. 150mm) の間に挟み、真空下 $150^{\circ}\text{C}$ に加熱し、2枚のガラス板を圧着する方法 (真空ホットプレス法) を用いてスライドガラス/カバーガラス間に色素/ポリマーの膜 (膜厚50 $\mu\text{m}$ ) を作成した。なお、色素/ポリマー膜中の色素濃度は、色素/ポリマー混合物の密度を1. 06として計算すると、 $2.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$  である。

【0094】以上のようにして作成した膜型光学素子の透過率スペクトルを図26に示す。

【0095】この膜の透過率は制御光の波長 (633nm) で38. 0%、信号光の波長 (694nm) で90. 5%であった。

【0096】この膜型光学素子を図21に例示した構成の光学装置の集光レンズ7の焦点位置に、前記色素/ポリマー膜の中心が来るよう調節して装着した。制御光の光源1としてHe-Neレーザー (発振波長633nm、ビーム直径1mmのガウスビーム) および信号光の光源2として半導体レーザー (発振波長694nm、連続発振出力3mW、光学的にビーム形状を整形したビーム直径8mmのガウスビーム) を用いた。なお、この実施例では、NDフィルター3によって、膜型光学素子8へ入射する制御光のパワーを0. 5mWないし25mWの範囲で調節した。シャッター4として機械式シャッター (作動時間80ミリ秒) またはポッケルスセル (作動時間2マイクロ秒) を用いた。集光レンズ7および受光レンズ9として、焦点距離5mm、開口数0. 65の顕微鏡用対物レンズを用いた。

【0097】図21の光学装置を用いて光制御の実験を行い、図25に示すような光強度変化を観測した。その詳細は以下に述べる通りである。

【0098】まず、制御光の光ビームと信号光の光ビームとが、膜型光学素子8内部の同一領域で焦点を結ぶように、それぞれの光源からの光路、光混合器6、および

集光レンズ7を調節した。次いで、波長選択フィルター20の機能を点検するため、光源2を消灯した状態で、光源1を点灯し、シャッター4を開閉して光検出器22に応答が全く生じないことを確認した。

【0099】シャッター4を閉じた状態で制御光の光源1を点灯し、次いで、時刻 $t_1$ において光源2を点灯し光学素子8へ信号光を照射すると、光検出器22の信号強度はレベルCからレベルAへ増加した。

【0100】時刻 $t_2$ においてシャッター4を開放し、光学素子8内部の信号光が伝播しているのと同じ光路へ制御光を照射すると光検出器22の信号強度はレベルAからレベルBへ減少した。この変化の応答時間は2マイクロ秒未満であった。

【0101】時刻 $t_3$ においてシャッター4を閉じ、光学素子への制御光照射を止めると光検出器22の信号強度はレベルBからレベルAへ復帰した。この変化の応答時間は3マイクロ秒未満であった。

【0102】時刻 $t_4$ においてシャッター4を開放し、次いで時刻 $t_5$ において閉じると、光検出器22の信号強度はレベルAからレベルBへ減少し、次いでレベルAへ復帰した。

【0103】時刻 $t_6$ において光源2を消灯すると光検出器22の出力は低下し、レベルCへ戻った。

【0104】以上まとめると、膜型光学素子8へ、入射パワー0. 5mWないし25mWの制御光を図25の111に示すような波形で表される光強度の時間変化を与えて照射したところ、信号光の光強度をモニターして示す光検出器22の出力波形は図25の222に示すように、制御光の光強度の時間変化に対応して可逆的に変化した。すなわち、制御光の光強度の増減または断続により信号光の透過を制御すること、言い換えれば、光で光を制御すること (光・光制御)、または、光で光を変調すること (光・光変調) ができるということが確認された。

【0105】なお、制御の光の断続に対応する信号光の光強度の変化の程度は、前記の光検出器22の出力レベルA、BおよびCを用いて次に定義される値 $\Delta T$  [単位%] によって定量的に比較することができる。

【0106】

【数1】 $\Delta T = 100 \left[ (A - B) / (A - C) \right]$

ここで、Aは制御光を遮断した状態で信号光の光源2を点灯した場合の光検出器22の出力レベル、Bは信号光と制御光を同時に照射した場合の光検出器22の出力レベル、Cは信号光の光源2を消灯した状態の光検出器22の出力レベルである。例えば、光応答が最大の場合、レベルBはレベルCと同一になり、 $\Delta T$ は最大値100%になる。一方、光応答が検出されない場合、レベルBはレベルAと同一となり、 $\Delta T$ は最小値0%となる。

【0107】膜型光学素子8への制御光入射パワーを3. 0mWから24mWの範囲で変化させて光応答 $\Delta T$

の大小を比較したところ、表 1 に掲げるような結果が得られた。

【0108】

【表 1】

制御光 (633 nm) 入射パワー / mW	信号光 (694 nm) 光応答 $\Delta T$ / %
3.0	27
5.0	36
10.0	57
15.0	71
20.0	79
24.0	83

即ち、光源 1 から光学素子への入射パワーが 5.0 mW という比較的小さい値のときでも、 $\Delta T = 36\%$  という比較的大きな光応答を与えることが判った。

【0109】【比較例 1】特開昭 63-236013 号公報の実施例を参考にして、実施例 1 で用いた色素：3,3'-ジエチルオキサジカルボシアニンヨージド (DODCI) について、ゾーンメルティング法またはブリッジマン法によって結晶化を試みたが、この色素は溶融と同時に急激に熱分解するため実施困難であった。なお、色素が熱分解を起こす温度の測定は、試料加熱速度、測定雰囲気、試料の履歴などの影響を受けるため絶対的な値を求めることは容易でないが、窒素雰囲気下、毎分 10℃の昇温速度で示差熱重量分析を行ったところ、エキシトン社の市販品について特に手を加えずに測定した場合、約 210℃を越えた時点で重量減少が起り始め、約 230℃で急激な分解ピークを迎えることが判った。

【0110】一方、実施例 1 に記載したように、適切なマトリックス材料中へ色素を溶解または分散させた光応

答材料を用いることによって、色素の熱分解温度よりも遥かに低い温度で光学素子へ加工することが可能になる。

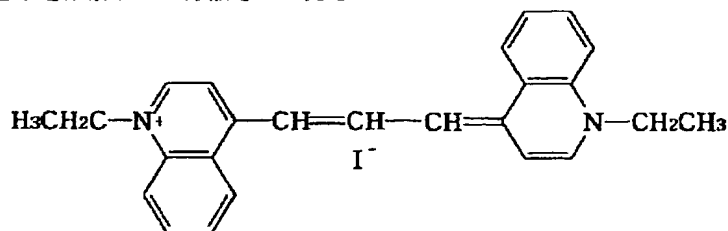
【0111】【比較例 2】色素を用いず、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシプロピルのみを用いた他は実施例 1 と同様にしてマトリックス材料単独の薄膜 (膜厚 50  $\mu$ m) を作成した。

【0112】この薄膜について実施例 1 と同様にして光応答の評価試験を行ったが、制御光の波長帯域 (633 nm) の光を断続しても信号光の波長帯域 (694 nm) の光強度は全く変化しなかった。すなわち、マトリックス材料単独では光応答は全く観測されない。

【0113】この比較例から明らかなように実施例 1 で観察された光応答は、前記の色素の存在に起因するものであることは明らかである。

【0114】【実施例 2】実施例 1 に記載の色素の代りに下記構造式の色素

【化 2】



1,1'-ジエチル-4,4'-オキソカルボシアニンヨージド (慣用名クリプトシアニン) : 9.1 mg およびポリメタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル : 1990.9 mg を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の膜型光学素子 (色素/樹脂部分の膜厚 30  $\mu$ m) を製造した。なお、色素/ポリマー膜中の色素濃度は、色素/ポリマー混合物の密度を 1.06 として計算すると、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  である。

【0115】この膜型光学素子の透過率スペクトルを図 27 に示す。

【0116】この膜の透過率は制御光の波長 (694 nm) で 0.15%、信号光の波長 (830 nm) で 88.2% であった。

【0117】次いで、図 21 に例示するような光学装置の配置を用い、制御光の光源 1 として発振波長 694 nm、出力 5 mW の半導体レーザー、信号光の光源 2 として

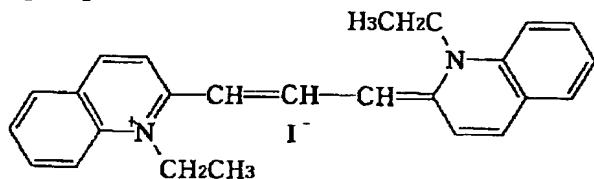
て発振波長830nm、出力5mWの半導体レーザーを、それぞれ用いた他は実施例1と同様にして、実施例2の膜型光学素子の光応答を試験した。

【0118】その結果、制御光(694nm)の光入射パワー5mWのとき、信号光の波長830nmで光応答の大きさ $\Delta T$ は75%であった。また、応答速度は2.7マイクロ秒未満であった。

【0119】〔比較例3〕特開昭63-236013号公報の実施例を参考にして、実施例2で用いた色素：クリプトシアニンについて、ゾーンメルティング法またはブリッジマン法によって結晶化を試みたが、この色素は溶融と同時に急激に熱分解するため実施困難であった。なお、色素が熱分解を起こす温度の測定は、試料加熱速度、測定雰囲気、試料の履歴などの影響を受けるため絶対的な値を求めることは容易でないが、窒素雰囲気下、毎分10℃の昇温速度で示差熱重量分析を行ったところ、東京化成の市販品について特に手を加えずに測定した場合、約200℃を越えた時点で重量減少が起り始め、約250℃で急激な分解を起こすことが判った。

【0120】〔実施例3〕特開平5-275789号公報に記載されている方法を参考にして、プラスチック光ファイバー型の光学素子を次のようにして製造した。すなわち、内径10mm、肉厚1mm、長さ36mmのパイレックスガラス製重合管へ窒素雰囲気下、メタクリル酸メチル：27g、過酸化ベンゾイル：135mgおよびn-ブチルメルカプタン：54mgを仕込み、管を密封してから重合管回転装置を内蔵した加熱装置へ、重合管の中心軸(回転軸)を水平にして取り付けた。この重合管を毎分約2000回転で回転させながら70℃で24時間加熱し、前記モノマーを管内壁に沿って中空状に重合固化させた。次いで、この中空部分に窒素雰囲気下、メタクリル酸メチル：10g、重合開始剤(パーヘキサ3M)：62.5mg、n-ブチルメルカプタン：19mg、フタル酸ベンジルn-ブチル：2.5gおよび下記化学式の色素

【化3】



1,1'-ジエチル-2,2'-カルボシアニンヨージド：0.714mgを仕込み、管を密封してから重合管回転装置を内蔵した加熱装置へ、重合管の中心軸(回転軸)を水平にして取り付けた。

【0121】この重合管を毎分約50回転でゆっくり回転させながら95℃で20時間加熱し、回転を止めてから110℃の乾燥機へ移し、24時間、熱処理を行った。重合管を割って得られたプリフォームを取りだし、133Pa以下の減圧下、110℃で30時間、熱処理

を行った。このプリフォームをガラス転移温度以上に加熱し、熱延伸して直径500μmのプラスチック光ファイバーを製造し、これを長さ10mmに切出し端面を研磨して、ファイバー型光学素子を作成した。

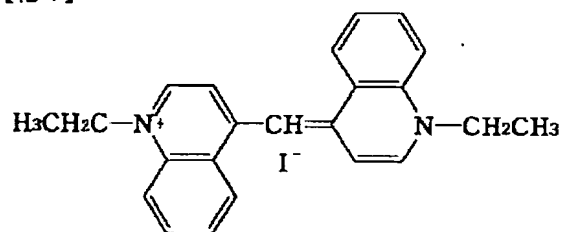
【0122】このファイバー型光学素子(長さ10mm)の透過率スペクトルは図28に示す通りであり、透過率は制御光の波長(633nm)で0.18%、信号光の波長(694nm)で88.5%であった。

【0123】この光学素子を図22に記載したような構成の光学装置へ取り付け、以下、実施例1の場合と同様な操作を行って光応答の評価実験を行った。

【0124】試験結果は、制御光のパワー6.5mWのとき、光応答の大きさ $\Delta T$ は76%であり、そのときの応答速度は2マイクロ秒未満という優れた値であった。

【0125】〔実施例4〕下記構造式の色素

【化4】



1,1'-ジエチル-4,4'-シアニンヨージド：

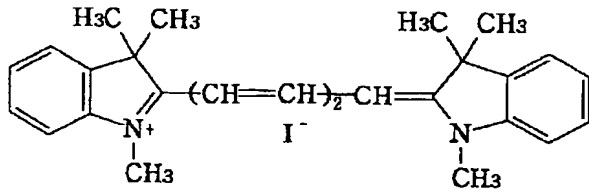
0.514mgおよびポリビニルアルコール(重合度2000)：10.0gをジメチルスルホキシドに溶解した溶液を、光学研磨したガラス基板16(直径30mm、厚さ4mm)の表面へスピンコート法によって塗工し、真空乾燥機にて0.01Paの減圧下、80℃で4日間、加熱乾燥および熱処理し、平面導波路型の光学素子17を製造した。

【0126】得られた塗工薄膜部分の膜厚は40μmであった。そして、ライトガイド式分光光度計とプリズムカップリングの手法を用いて、この平面光導波路型光学素子の光導波路長を10mmとした場合の透過率スペクトルを測定した。この結果を図29に示す。

【0127】この薄膜へ図24に示すように、プリズムカップリングの手法によって、信号光として発振波長694nmで出力5mWの半導体レーザーを照射し、出射光を検出器22で検出した。ここで、信号光が透過している光導波路部分に垂直な方向から制御光としてヘリウム・ネオンレーザーを、シャッター4を通して照射し、実施例1の場合と同様に試験し、光応答が得られることを確認した。

【0128】〔実施例5〕下記構造式の色素

【化5】



1、1'、3、3、3'、3'-ヘキサメチルインドジカルボシアニンヨード：4.82mgおよびポリメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル：1995.2mgを用いた他は実施例1と同様にして実施例5の膜型光学素子（色素／樹脂部分の膜厚130μm）を製造した。

【0129】なお、色素／ポリマー膜中の色素濃度は、色素／ポリマー混合物の密度を1.06として計算すると、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ である。

【0130】この膜型光学素子の透過率スペクトルを図30に示す。

【0131】この膜の透過率は制御光の波長（694nm）で38.6%、信号光の波長（780nm）で91.9%であった。

【0132】この膜型光学素子を図23に例示するような構成の光学装置に取り付け、制御光の光源1として発振波長694nm、出力5mWの半導体レーザーを、信号光の光源2として発振波長780nm、出力3mWの半導体レーザーを、集光レンズ7および受光レンズ9として焦点距離5mm、開口数0.65の顕微鏡用対物レンズを用い、膜型光学素子8の中を収束されて透過していく信号光および制御光のそれぞれの焦点が、交点15において重なり合うように、制御光の光ビームを凹面鏡14で収束させて照射するよう装置構成要素を調整した。なお、実施例1におけるように制御光と信号光の光路を一致させてから共通の集光レンズで収束させる方法に比べ、この実施例のように制御光と信号光とを別の方向から収束・照射して焦点位置を一致するように調整する方法の場合、使用する装置構成要素・部品について極めて高い精度が要求される。

【0133】以下、実施例1の場合と同様にして膜型光学素子の光応答を試験した。

【0134】試験結果は、制御光のパワー4.5mWのとき、信号光の光応答の大きさΔTは79.8%であり、そのときの応答速度は2マイクロ秒未満という優れた値であった。

【0135】〔実施例6〕本発明の光制御光法において光応答を大きくするためには前記制御光および前記信号光を各々収束させて前記光学素子へ照射し、かつ、前記制御光および前記信号光のそれぞれの焦点の近傍の光子

密度が最も高い領域が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路をそれぞれ配置すれば良いが、そのためには信号光および制御光を実質的に同一光路で伝播させることが好ましい。なお、前記制御光および前記信号光の電場の振幅分布がガウス分布となっているガウスビームの場合、集光レンズ7などで、開き角2θで収束させたときの焦点Fc近傍におけるビームおよび波面30の様子を図31に示す。ここで、波長λのガウスビームの直径2ω<sub>0</sub>が最小になる位置、すなわちビームウエストの半径ω<sub>0</sub>は次の式で表される。

【0136】

$$\text{【数2】 } \omega_0 = \lambda / (\pi \cdot \theta)$$

例えば、実施例1で用いた集光レンズ（焦点距離5mm、開口数0.65）で波長633nm、ビーム直径1mmの制御光を収束したときのビームウエストの半径は2.02μm、同様にして波長694nm、ビーム直径8mmの信号光を収束したときのビームウエストの半径は0.327μm（ほぼ回折限界）と計算される。

【0137】図32に示すように、信号光および制御光が「実質的に同一光路」と看做することができるのは次のような場合である：

- 1) 制御光と信号光の光軸が互いに平行であって、制御光の光路、例えば断面L02（半径r<sub>2</sub>）の中に信号光の光路、例えば断面L+1、L01、またはL-1（半径r<sub>1</sub>；r<sub>1</sub> ≤ r<sub>2</sub>）が重なって伝搬する場合、
- 2) 制御光と信号光の光軸が互いに平行であって、信号光の光路、例えば断面L02（半径r<sub>2</sub>）の中に制御光の光路、例えば断面L+1、L01、またはL-1（半径r<sub>1</sub>；r<sub>1</sub> ≤ r<sub>2</sub>）が重なって伝搬する場合、
- 3) 制御光と信号光の光軸が互いに平行（光軸間の距離l<sub>+1</sub>、l<sub>-1</sub>、またはl<sub>+1</sub>+l<sub>-1</sub>）であって、制御光の光路が断面L+1、L01、またはL-1のいずれか、信号光の光路も断面L+1、L01、またはL-1のいずれかである場合。

【0138】次に示す表2のデータは、一例として、実施例1の装置において、信号光の光路を断面L02（直径8mm）に固定し、断面L+1、L01、またはL-1（直径1mm）の制御光の光路（光軸）を光軸間の距離l<sub>+1</sub>またはl<sub>-1</sub>として0.9ないし1.2mm平行移動した場合の、信号光・光応答の大きさΔTの変化を示したものである。

【0139】

【表2】

制御光 (633 nm) の 平行移動距離 $l$ / mm	信号光 (694 nm) 光応答 $\Delta T$ / %
-0.9	68
-0.6	82
-0.3	84
0.0	88
+0.3	84
+0.6	81
+0.9	67
+1.2	32

この表 2 に示されるように、信号光および制御光の光軸が完全に一致している場合の光応答が最大であるが、光軸間の距離  $l + l$  または  $l - l$  が  $\pm 0.6$  mm 程度ずれても、光応答の大きさ  $\Delta T$  は 6 ないし 7 ポイントほど変化するにすぎない。すなわち、収束された信号光および制御光のそれぞれの焦点の近傍の光子密度が最も高い領域（ビームウエスト）が前記光学素子中において互いに重なり合うように前記制御光および前記信号光の光路がそれぞれ配置され、これらの領域の重なり合いが最大になったとき、すなわち、前記制御光および前記信号光の光軸が完全に一致したとき前記光応答は最大になること、前記制御光および前記信号光の光路が実質的に同一のとき、充分大きな光応答が得られることが判った。

【0140】【実施例 7】実施例 1 の装置配置（図 21）においては膜型光学素子 8 を透過した信号光のビームを受光レンズ 9 で平行ビームまたは収束ビームに戻して、信号光の光束のすべてが光検出器 22 へ入射するように調節している。このような装置・光学部品配置においては前述のように、前記光学素子を透過した前記信号光強度が減少する方向の光応答 222 が観察される。

【0141】ここで、光応答性光学素子を透過した信号光の光束の一部分、例えば、光束の中心部分（ビーム半径の数割程度）のみを検出器 22 へ入射するように装置を調整すると、以下に述べるように、前記制御光による前記信号光の光束密度変調、特に、信号光の照射に対応して信号光のみかけの強度が増大する方向の光応答 223 を取り出すことが可能になる。

【0142】光検出器 22 への入射光量を制限し、信号光の一部分、例えば中心部分だけが入射するようにするためには、図 33 に示すように、次のような方法がある：

1) 集光レンズ 7 と光応答性薄膜 8 の距離  $d_{78}$  を変化さ

せる。

【0143】2) 受光レンズ 9 と光応答性薄膜 8 の距離  $d_{89}$  を変化させる。

【0144】3) 絞り 23 を用いる。

【0145】制御光の照射によって、信号光の屈折率が変化して、ビーム中心部分の光束密度が高まれば、検出器 22 の信号強度は増大する。すなわち、制御光の照射によって、「みかけの透過率」が増大する方向の光応答が観測される。

【0146】例えば、実施例 1 の装置配置および諸条件において、まず、受光レンズ 9 と膜型光学素子 8 との距離  $d_{89}$  を変えて、膜型光学素子 8 を透過した信号光の光束の中心部分（ビーム半径の約 30%）のみが光検出器 22 へ入射するように調節した。次いで、集光レンズ 7 および受光レンズ 9 の間隔を固定したまま、膜型光学素子 8 と集光レンズ 7 の距離  $d_{78}$  を変化させ、同一の光路で収束された制御光および信号光の焦点位置と膜型光学素子 8 との位置関係を変化させたところ、膜型光学素子 8 を、上記の透過率低下方向の光応答性が最も大きく観測される位置を基準として、集光レンズ 7 側へ 0.1 mm 近づけた位置、および集光レンズ 7 側から 1.2 mm 遠ざけた位置で、信号光の強度が増大する方向の光応答が観測された。なお、ここでは前記膜型光学素子 8 のカバーガラス側から信号光および制御光が入射し、スライドガラス基板側から出射するような向きに光学素子を配置した。

【0147】更にここで、同一の光路で収束された制御光と信号光の焦点位置と光学素子の位置関係を変化させる方法としては、例えば精密ねじによる微動機構を設けた架台、圧電素子アクチュエータを設けた架台、または超音波アクチュエータを設けた架台などの上に膜型光学素子 8 を取り付けて上記のように移動させる他、集光レ



ンズ 7 の材質に非線形屈折率効果の大きいものを用いて制御光パルスのパワー密度を変えて焦点位置を変化させる方法、集光レンズ 7 の材質に熱膨張係数の大きいものを用いて加熱装置で温度を変えて焦点位置を変化させる方法などを用いることができる。

#### 【0148】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法によれば、例えば、可視領域にあるレーザー光を制御光として、近赤外線領域にある信号光を効率良く変調することが、電子回路などを一切用いることなく、極めて単純な光学装置によって実用上十分な応答速度で実現可能になる。

【0149】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法を用いた可視光線レーザーによる近赤外線レーザーの直接変調は、例えば、ポリメチルメタクリレート系プラスチック光ファイバー中を伝搬させるのに適した可視光線レーザーによって、空气中を伝搬させるのに適した近赤外線レーザーを直接変調するような用途において極めて有用である。

【0150】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法は、例えば光コンピューティングの分野において新しい光演算方式を開発する上で役立つことが期待できる。

【0151】本発明の光応答性組成物、光学素子および光制御方法によれば、前記光学素子に用いられる材料の選択範囲を広げ、かつ光学素子への加工を容易にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 2】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 3】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 4】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 5】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 6】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 7】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 8】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 9】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 10】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 11】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 12】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 13】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 14】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 15】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 16】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 17】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 18】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 19】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 20】本発明に用いられるポリメチン色素の構造を例示した図である。

【図 21】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 22】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 23】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 24】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

【図 25】制御光および信号光の光強度時間変化を例示した図である。

【図 26】実施例 1 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 27】実施例 2 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 28】実施例 3 のファイバー型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 29】実施例 4 の平面導波路型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 30】実施例 5 の膜型光学素子の透過率スペクトルを示す図である。

【図 31】集光レンズなどで収束されたガウスビームの焦点近傍における様子を表した模式図である。

【図 32】制御光および信号光の光路（および光軸）の関係を例示した図である。

【図 33】本発明の実施に好適な光学装置の機能構成を示すブロック図である。

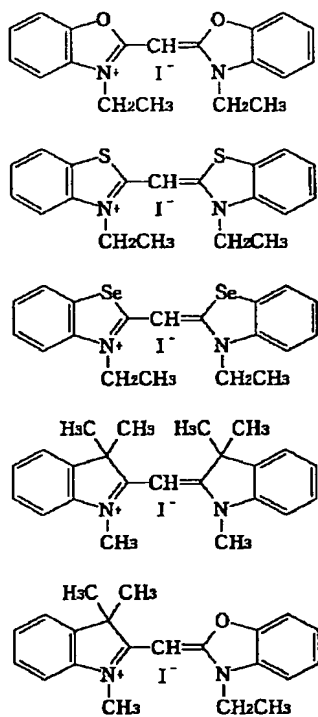
#### 【符号の説明】

1 制御光の光源、 2 信号光の光源、 3 ND フィルター、 4 シャッター、 5 半透過鏡、 6 光混合器、 7 集光レンズ、 8 本発明の光学素子（膜型）、 9 受光レンズ、 10 波長選択透過フィルター（信号光遮断用）、 11 光検知器（制御光

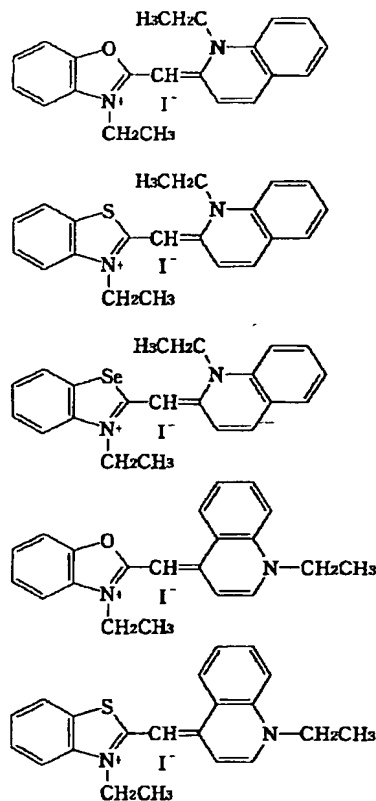
の光強度検出用)、 12 本発明の光学素子(ファイバー型)、 13 プリズム、 14 凹面鏡、 15 制御光および信号光の光ビーム交点、 16 基板、 17 本発明の光学素子(平面光導波路型)、 18 プリズム、 19 受光レンズ、 20 波長選択透過フィルター(制御光遮断用)、 22 光検知器(信号光の光強度検出用)、 23 絞り、 30 波面、 100 オシロスコープ、 111 光検出器11からの信号(制御光の光強度時間変化曲線)、 222および223 光検出器22からの信号(信号光の光強度時間変化曲線)、 A 制御光を遮断した状態で信号光の光源を点灯した場合の光検出器22の出力レベル、 B 信号光の光源を点灯した状態で制御光を照射した場合の光検出器22の出力レベル、 C 信号光を消灯した状態の光検出器22の出力レベル、 d78 集光レンズ

7と光制御素子8の距離、 d89 光制御素子8と受光レンズ9の距離、 Fc 焦点、 L01、 L+1、 L-1およびL02 信号光または制御光の光ビーム断面、 l+1およびl-1 信号光または制御光の光軸の平行移動距離、 r1 信号光または制御光の光ビーム断面L01、 L+1またはL-1の半径、 r2 信号光または制御光の光ビーム断面L02の半径、 t1 信号光の光源を点灯した時刻、 t2制御光を遮断していたシャッターを開放した時刻、 t3 制御光をシャッターで再び遮断した時刻、 t4 制御光を遮断していたシャッターを開放した時刻、 t5 制御光をシャッターで再び遮断した時刻、 t6 信号光の光源を消灯した時刻、  $\theta$  集光レンズで収束させた光ビームの外周部が光軸となす角度、  $\omega_0$  集光レンズで収束させたガウスビームのビームウエスト(焦点位置におけるビーム半径)。

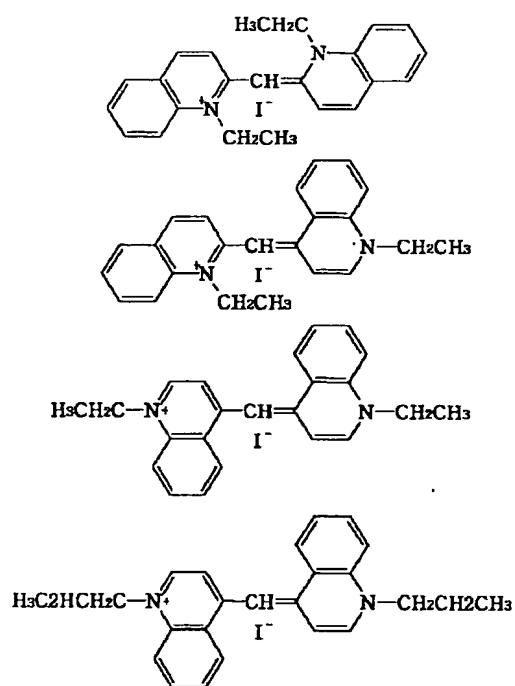
【図1】



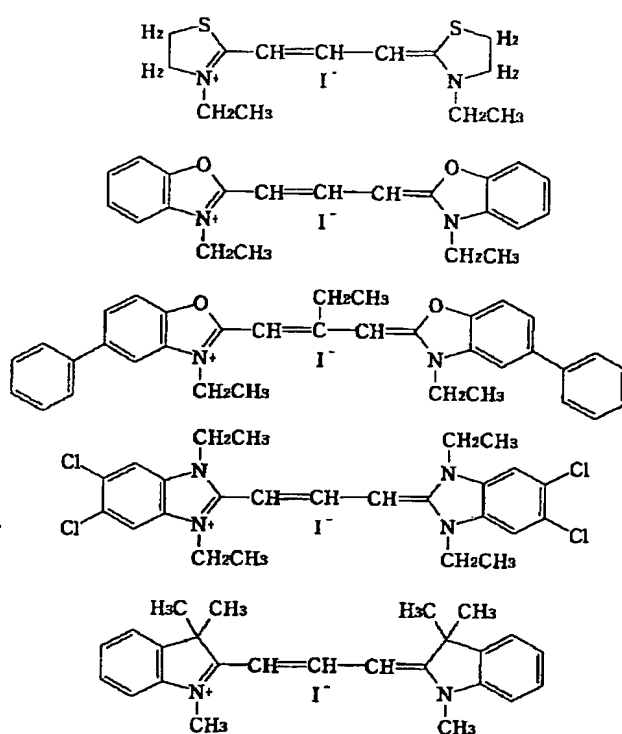
【図2】



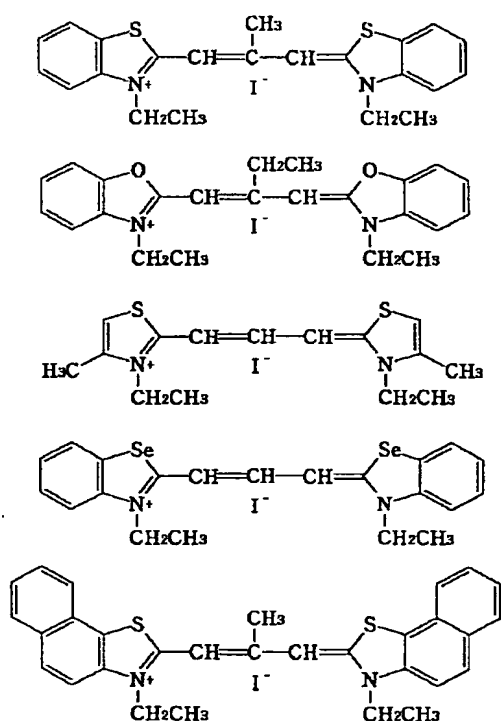
【図 3】



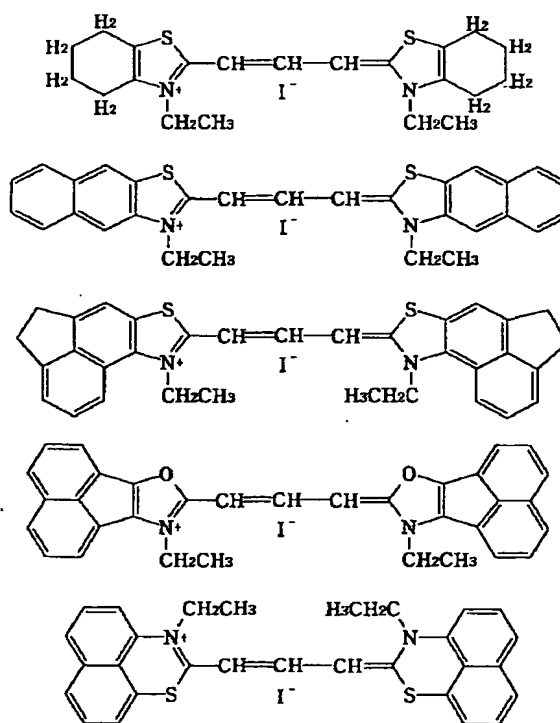
【図 4】



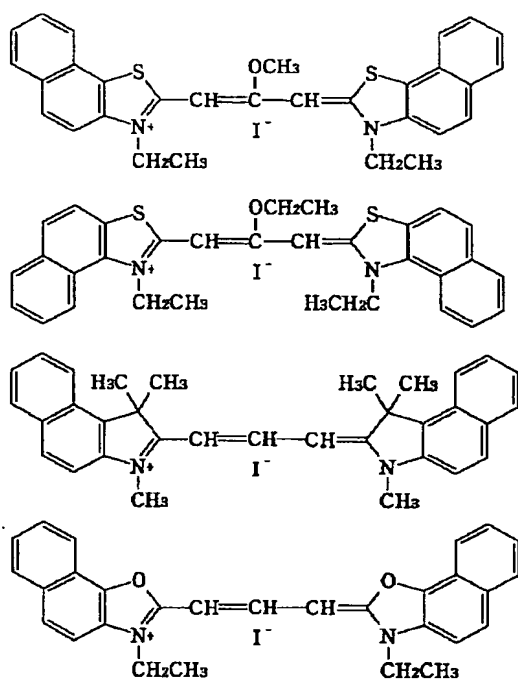
【図 5】



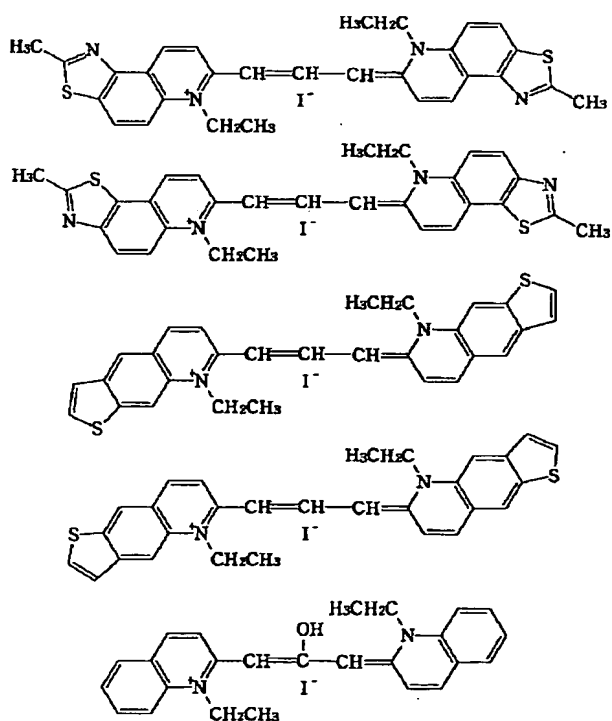
【図 6】



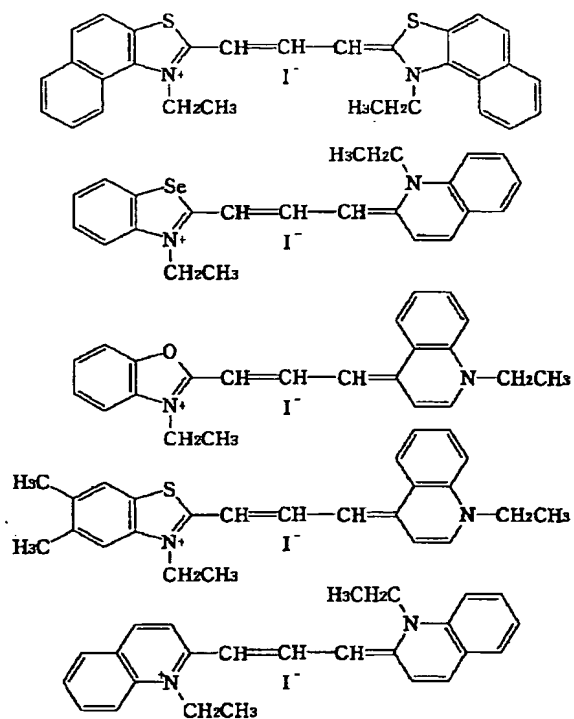
【図 7】



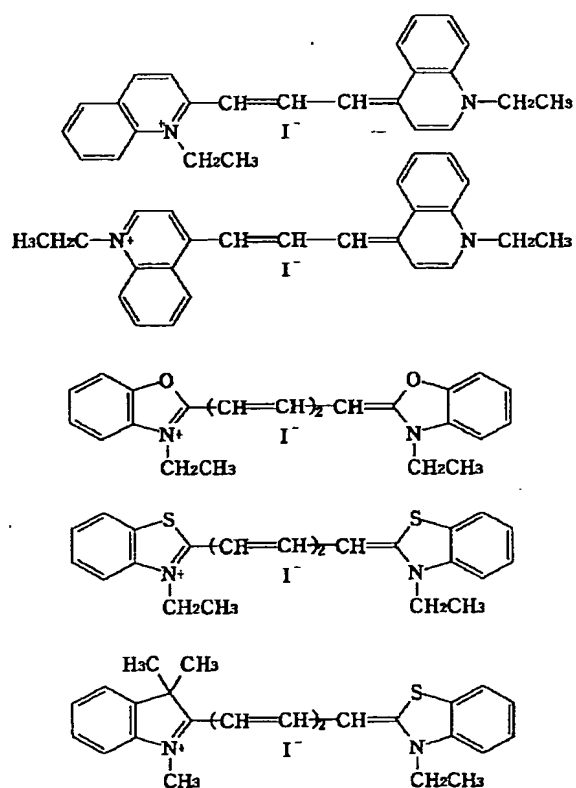
【図 9】



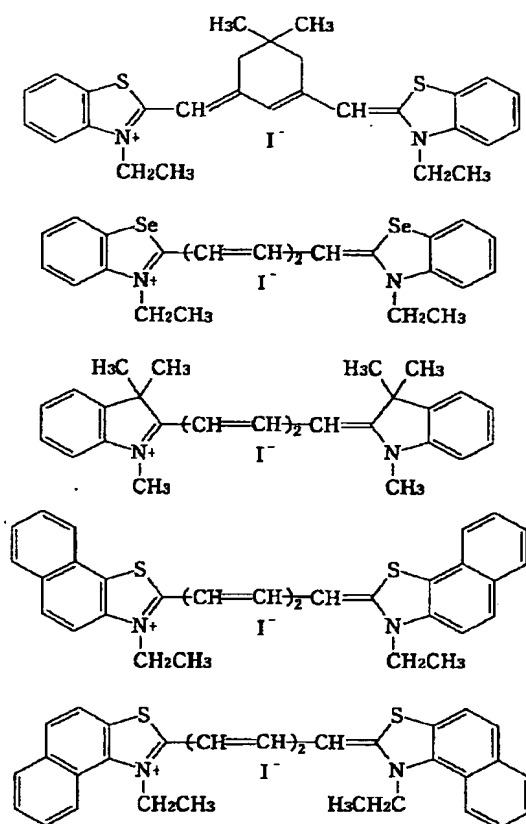
【図 8】



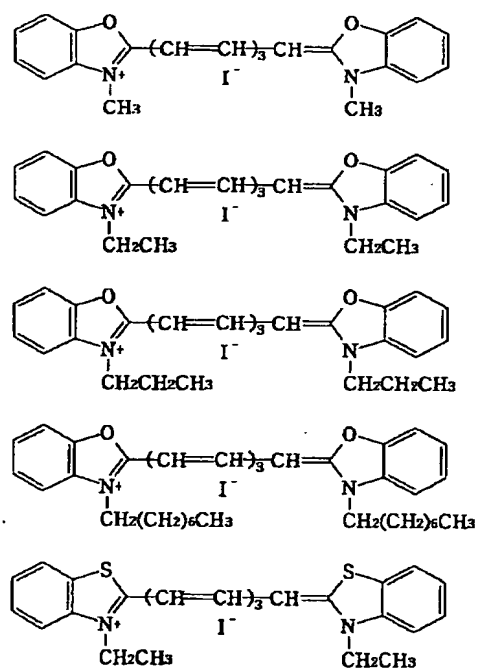
【図 10】



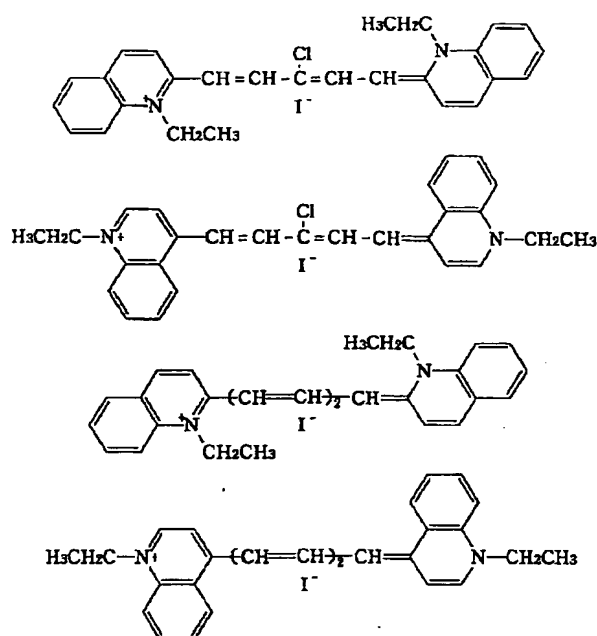
【図 1 1】



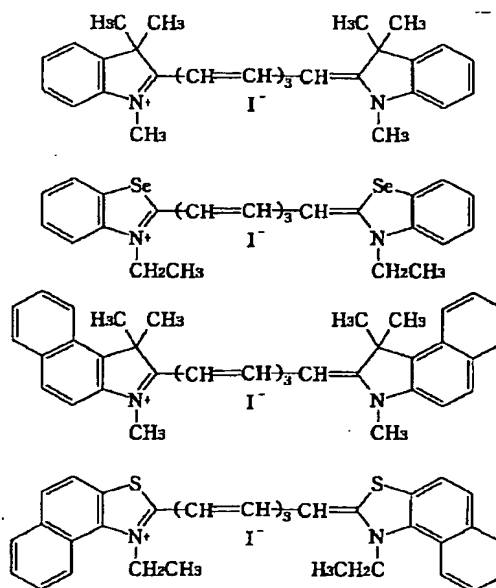
【図 1 3】



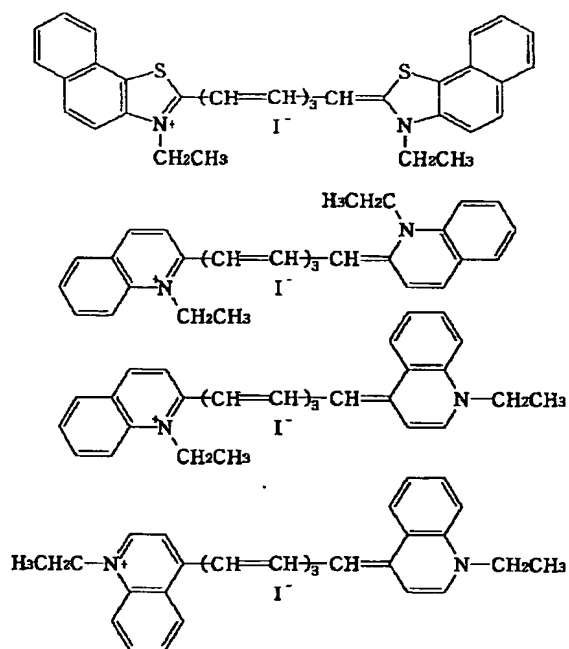
【図 1 2】



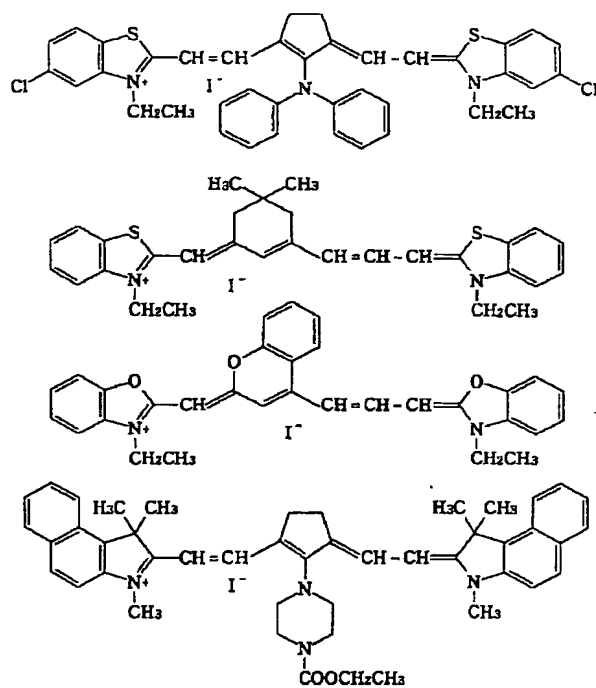
【図 1 4】



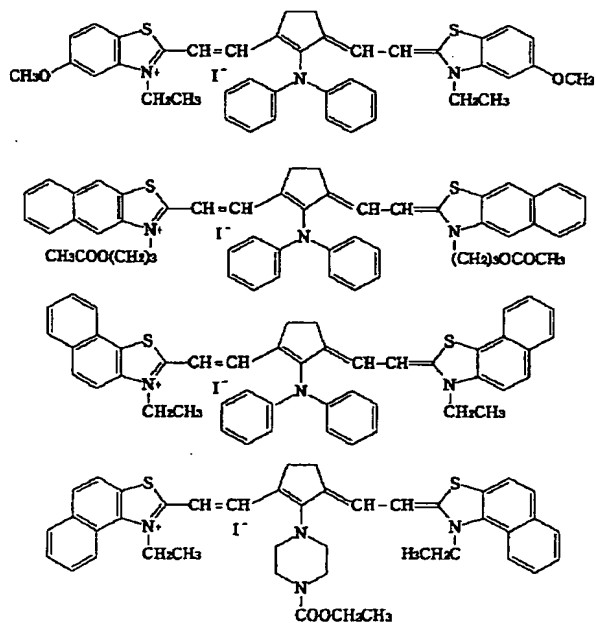
【図15】



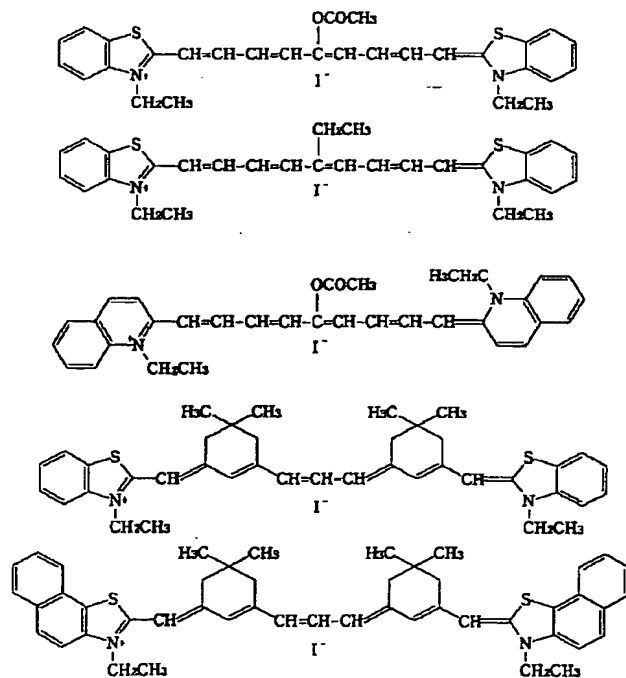
【図16】



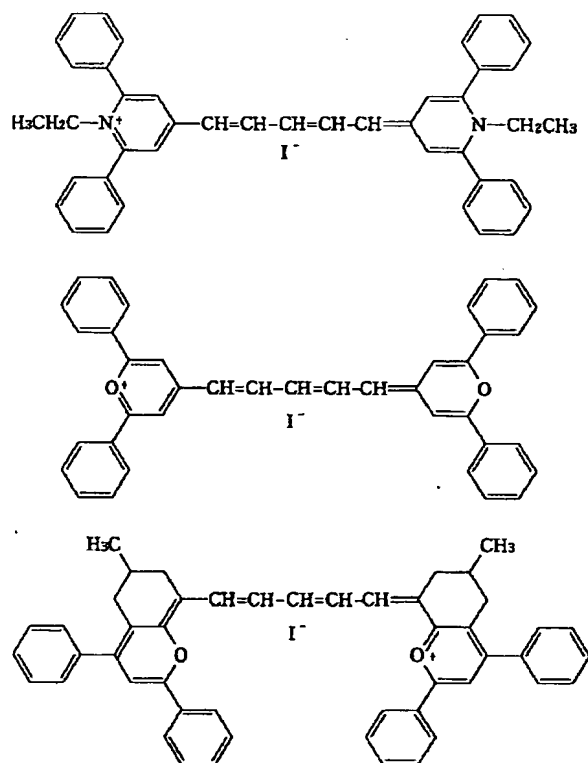
【図17】



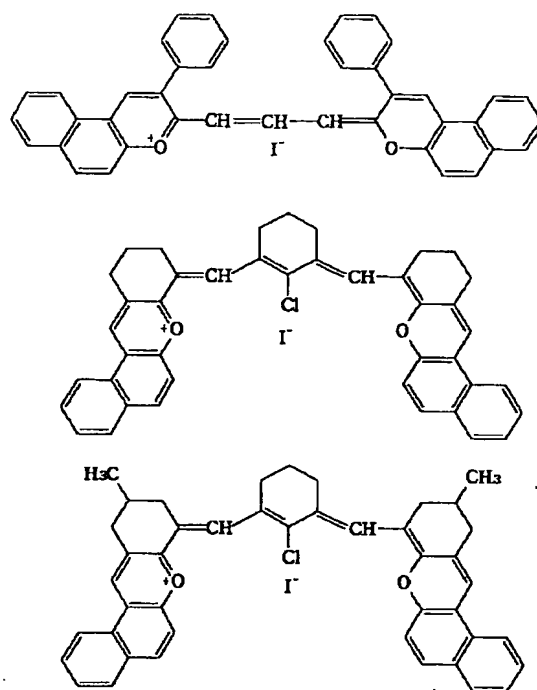
【図18】



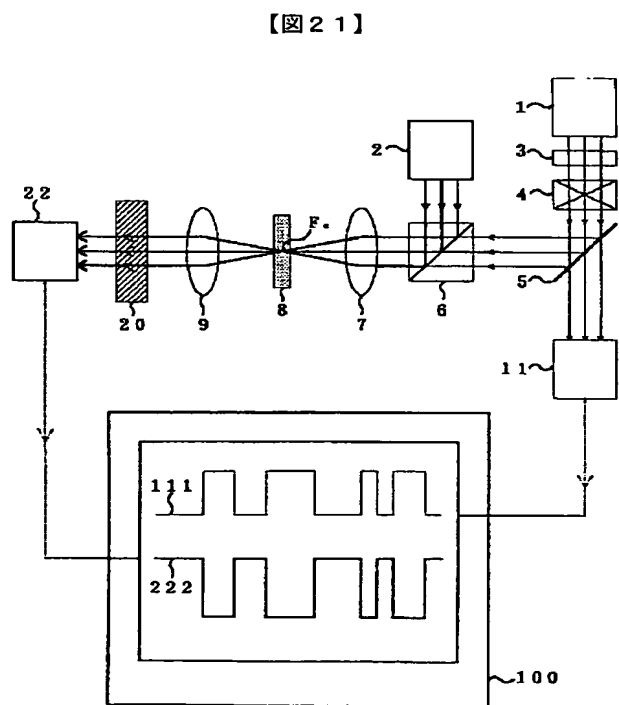
【図 19】



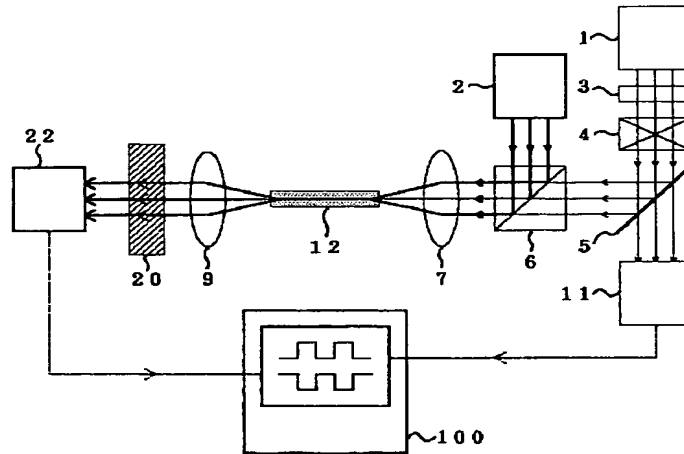
【図 20】



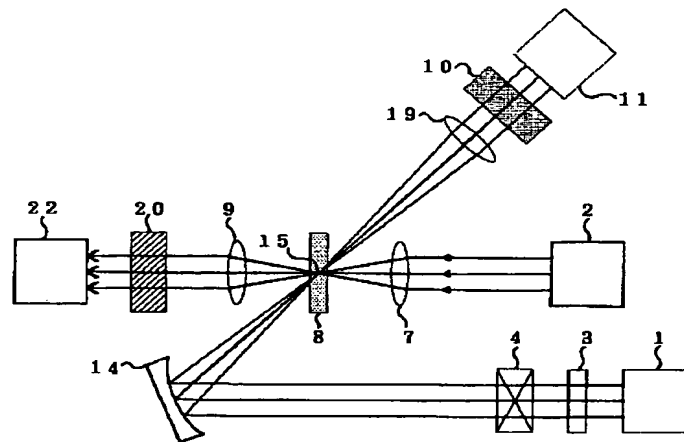
【図 25】



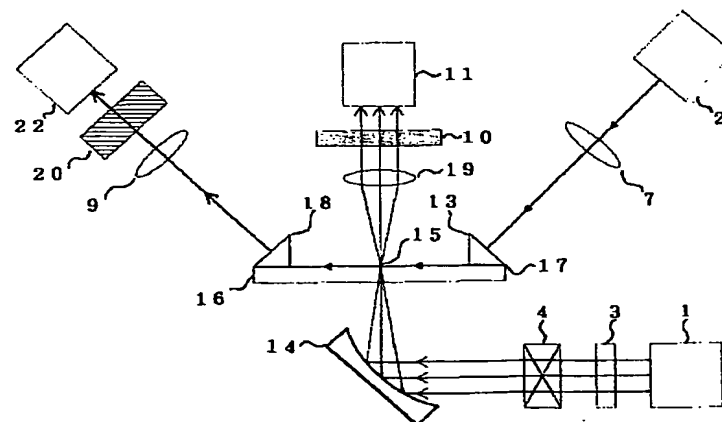
【图 22】



【図 23】

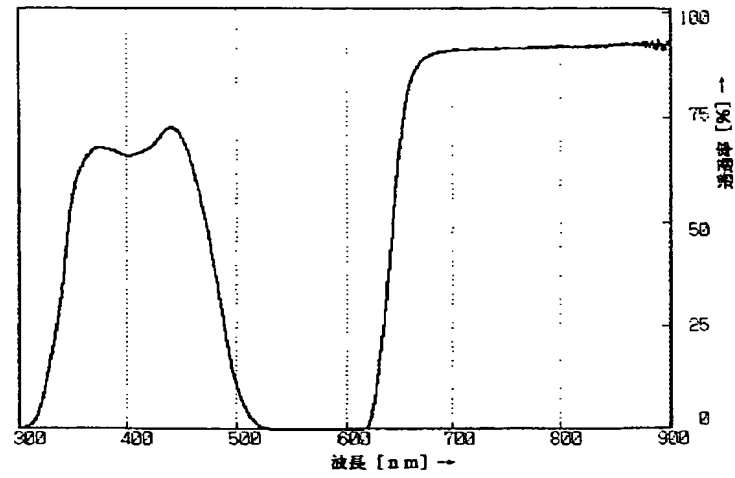


【图 24】

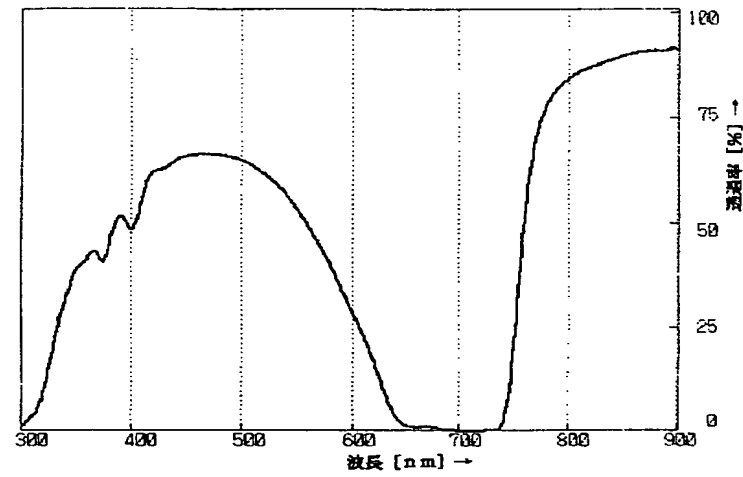




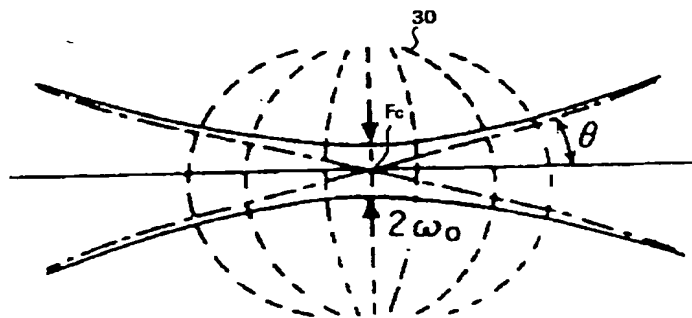
【図26】



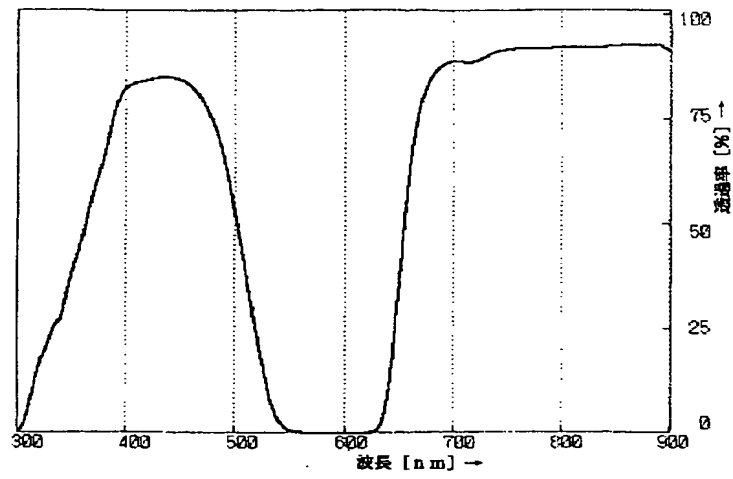
【図27】



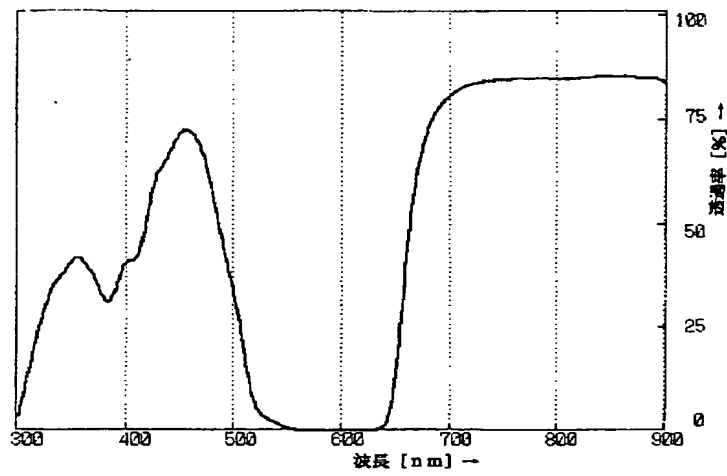
【図31】



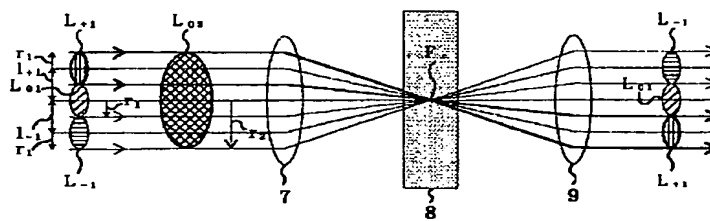
【図28】



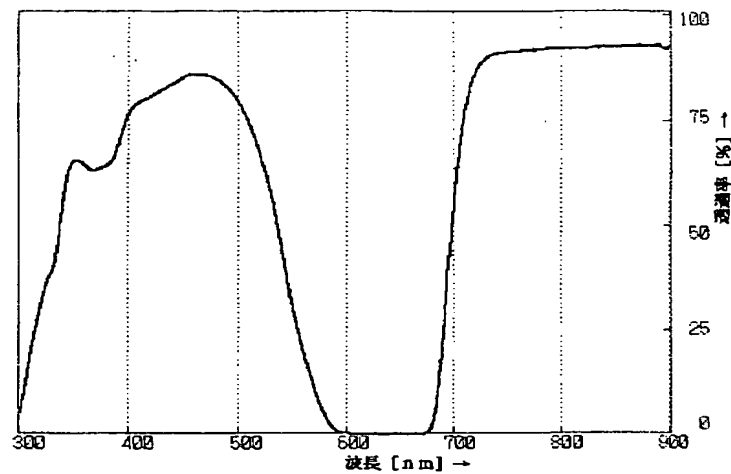
【図29】



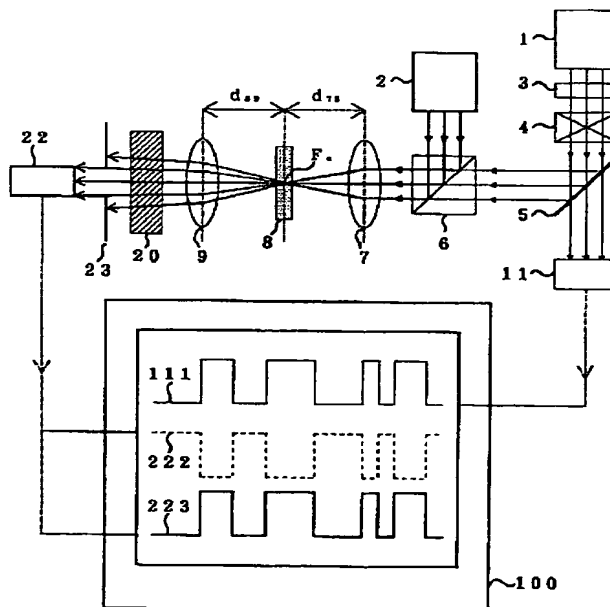
【図32】



【図 30】



【図 33】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 2 F 1/35

G 1 1 B 7/24

// C 0 7 D 209/14

213/36

215/12

215/14

235/14

識別記号

5 0 4

5 1 6

庁内整理番号

8721-5D

F I

G 0 2 F 1/35

G 1 1 B 7/24

C 0 7 D 209/14

213/36

215/12

215/14

235/14

技術表示箇所

5 0 4

5 1 6

263/52		263/52	
263/56		263/56	
263/60		263/60	
263/62		263/62	
277/22		277/22	
277/60		277/60	
277/64		277/64	
277/84		277/84	
279/08		279/08	
293/12		293/12	
311/74		311/74	
311/78		311/78	
311/92	1 0 1	311/92	1 0 1
413/06	2 0 9	413/06	2 0 9
	2 1 5		2 1 5
417/06	2 0 9	417/06	2 0 9
	2 1 5		2 1 5
421/06		421/06	
495/04	1 0 5	495/04	1 0 5 A
513/04	3 4 7	513/04	3 4 7
(72) 発明者 甲斐 正勝		(72) 発明者 田中 教雄	
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番		東京都足立区堀之内 1 丁目 9 番 4 号 大日	
地 日本ビクター株式会社内		精化工業株式会社東京製造事業所内	
(72) 発明者 上野 一郎		(72) 発明者 宝田 茂	
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12 番		東京都足立区堀之内 1 丁目 9 番 4 号 大日	
地 日本ビクター株式会社内		精化工業株式会社東京製造事業所内	